DIE NATURWISSENSCHAFTEN

Vierzehnter Jahrgang | 17. September 1926 | Heft 38

Über die Grenzgebiete der Chemie[1]).

Von F. Haber, Berlin-Dahlem.

Geehrte Zuhörer! Fachliches und persönliches Interesse haben Sie nach Deutschland geführt. Sie haben die Fortschritte der Medizin und ihrer naturwissenschaftlichen Nachbargebiete sehen und die Einrichtung der Menschen unter den neuen Verhältnissen der Nachkriegszeit kennen lernen wollen.

Nun kehren Sie zurück, wie ich hoffe, in alter Freundschaft gefestigt und von neuer Zuneigung erfüllt, aber vermutlich geteilt in Ihrem Urteile über vieles, was Sie im politischen Deutschland gesehen und gehört haben. Wie könnten Sie auch in Ihrem Urteil einig sein, da wir hier zu Lande selbst voller Widerspruch und Zwiespalt sind!

Sie leben in einem Lande, in dem die persönliche Freiheit das höchste Gut ist. Ihre Tradition feiert den Pionier, der mit friedlicher Arbeit eine gefahrvolle Wildnis in eine Wohnstätte fleißiger Menschen verwandelt. Ihr Staat ist dazu da, um seinen Bürgern zu dienen. All das zusammen verschmilzt in Ihrem Empfinden zu einer Einheit und heißt Republik.

Aber in unserer Vergangenheit war nicht die persönliche Freiheit, sondern die bürgerliche Ordnung das höchste politische Gut. Unsere Tradition feiert nicht die Tatkraft, sondern die Treue gegen Pflicht und Menschen, und unser Staat diente nicht seinen Bürgern, sondern die Bürger dem Staat. Darum ist unsere Republik anders wie die Ihrige. Denn die Staatsformen ziehen ihr Leben aus dem politischen Geiste der Bevölkerung und die politischen Auffassungen ändern sich nicht wie wissenschaftliche Meinungen durch neue Tatsachen, sondern nur durch neue Menschen.

Den Boden unserer Republik hat ein dreißigjähriger Klassenkampf zwischen dem Industriearbeiter und dem Bürger vorbereitet, dessengleichen Sie nie gekannt haben. Der Zusammenbruch des Landes nach dem langen Kriege gegen eine ungeheure Übermacht hat die Republik entstehen lassen. Sie hat in den ersten Jahren nach ihrer Begründung das Härteste erlitten, was ein Staatswesen erleiden kann: die Herrschaft fremder Gewalt auf dem heimischen Boden und die Zerstörung allen Vermögens durch die Entwertung des Geldes. Wie sollten die Menschen in unserem Lande in einer neuen traditionsfremden Staatsform nach solchen schweren Erlebnissen nicht im heftigsten Streit miteinander sein? Wer in Not ist, streitet, und wie die Geschichte lehrt, bedarf es Jahrzehnte des Einlebens, ehe Menschen in einer neuen Ordnung der Verhältnisse zur Ruhe kommen.

Wenn Sie diesen Besuch vor 3 Jahren unserem Lande abgestattet hätten, so konnten Sie wohl den Eindruck in die Heimat mit zurücknehmen, daß eine große Gefahr neuen Umsturzes, ja vielleicht neuer Kriege bestand. Heute werden Sie guttun, das zu vergessen, was etwa an leidenschaftlichen, politischen Worten an Ihr Ohr gedrungen sein mag. Der Umsturz lebt nur im Munde derer, die nicht die Verantwortung tragen, und wer immer an das Ruder kommt, gleichviel welcher Richtung er angehört, muß Frieden, Gesetzlichkeit und Arbeit aufrecht erhalten, weil sie die einzigen Wege zu neuer Wohlfahrt und der gemeinsame Wille der überwältigenden Mehrheit des Volkes sind.

Die Arbeit ist die Zuflucht der Menschen, die seelisch und materiell leiden. Wer auf einem wissenschaftlichen Gebiete zu Hause ist, flüchtet gern von der Bühne unfruchtbaren politischen Streites in den Bereich der Forschung, in dem jede solide Arbeit Nutzen bringt. Das ist der geistige Zusammenhang, auf Grund dessen sich in den letzten Jahren bei uns trotz des schweren Drucks der Verhältnisse ein großer neuer Eifer zur wissenschaftlichen Arbeit in den Gebieten entfaltet hat, die Ihnen und mir fachlich gemeinsam naheliegen.

Dabei zeigt sich, daß inmitten des Umsturzes der politischen und wirtschaftlichen Verhältnisse das geistige Leben in der Naturwissenschaft große Veränderungen erfahren hat.

Lassen Sie mich Ihnen einige Züge dieser Verwandlung schildern, die sich dem Chemiker besonders aufdrängen, in der Hoffnung, daß die Gemeinsamkeit des naturwissenschaftlichen Interesses und die zahlreichen Verbindungen zwischen der Medizin und der Chemie Ihnen diese Schilderung der Aufmerksamkeit wert erscheinen lassen. Gewähren Sie mir zugleich die Erlaubnis, von jener pflichtmäßigen Vorsicht abzusehen, mit der der Naturforscher, wenn er im Kreise engerer Fachgenossen von einzelnen Beobachtungen spricht oder theoretische Vorstellungen entwickelt, bis ins Einzelne die Grenze bezeichnet, wo das Bewiesene endet und das Glaubhafte anfängt. Denn diese völlig genaue Trennung des Bewiesenen und des Vermuteten fordert ein Eingehen auf die einzelnen speziellen Tatsachen und Begriffe, für das im Rahmen dieses Vortrages nicht Raum wäre.

Die Chemie, die Physik und die Biologie waren von jeher getrennte Äste desselben Baumes. Aber diese Äste standen weit auseinander und die Zweige waren nur an wenigen Stellen verflochten. Jetzt sind Chemie und Physik auf einmal einander so

[1]) Vortrag gehalten auf Einladung der medizinischen Fakultät der Universität vor den amerikanischen Ärzten bei deren Besuche am 16. Juni 1926 in Berlin.

nahe gerückt, daß die Blätter ein einziges grünes Dach bilden und der Beobachter unsicher ist, wo das Laub zum einen und wo es zum anderen Aste gehört.

Das ist hier bei uns im wesentlichen durch das Zusammentreffen zweier Umstände ganz verschiedener Art gekommen. Das eine ist eine wissenschaftliche Erkenntnis, deren Ursprung etwa 20 Jahre zurückliegt und deren Durchbildung in die Nachkriegszeit fällt. An ihr haben PLANCK, RUTHERFORD und BOHR den entscheidenden Anteil. Das andere ist eine Einsicht in die veränderten Bedürfnisse der industriellen Arbeit auf chemischem Gebiete, die von den führenden Kreisen der deutschen chemischen Industrie ausgeht und erst vor wenigen Monaten hervorgetreten ist.

Die wissenschaftliche Erkenntnis, deren Gang ich nicht schildern, sondern nur durch die Namen der drei großen Physiker, die ich genannt habe, kennzeichnen will, hat die Grenze unseres Wissens, die früher bei den Atomen lag, ein großes Stück weiter hinausgeschoben. Wir haben innerhalb weniger Jahre gelernt, uns im Innern der Atome nahezu ebenso gut zurechtzufinden wie früher in der Zusammensetzung der chemischen Verbindungen, deren letzte unteilbare Bestandteile die Atome zu sein schienen. Aus den unzerlegbaren Atomen sind Sonnensysteme geworden, bei denen Atombruchstücke um einen Atomkern umlaufen, wie die Planeten im Sonnensystem um die Sonne. Diese Systeme sind einfacher als unser Sonnensystem, weil die umlaufenden Gebilde nicht wie der Mars, die Venus, die Erde ungleiche Maße haben, sondern alle übereinstimmend gleiche Elementarteilchen der Elektrizität (negative elektrische Ladungen) darstellen, die, wie wir gelernt haben, nur in Form dieser stets gleichen Elementarteilchen existiert. Diese Elementarteilchen der Elektrizität, die Elektronen, sind bei jedem chemischen Element der Zahl nach verschieden. Ordnet man aber alle Elemente in einer Reihe, so besteht der Unterschied eines jeden Elementes von den vorangehenden darin, daß der Planetenschwarm ein solches Elektrizitätsteilchen, ein Elektron, mehr enthält. So führt eine stetige Folge von dem Wasserstoff, bei dem nur ein einziges Elektron um den positiven Kern kreist, bis zu dem Uran, bei dem 92 Teilchen planetarisch um die schwere, positive Kernmasse sich herumbewegen. Der Raum, den der Kern erfüllt, ist gering, ähnlich wie der Raum klein ist, den die Sonne in unserem Sonnensystem einnimmt. Die Unterschiede der chemischen Elemente aber, die den Inhalt der Chemie ausmachen, gehen alle zurück auf die Zahl und die Bewegung der Elektrizitätsteilchen in diesen Planetenschwärmen. Nun kennen wir die Bewegungsweise nicht entfernt mit der Vollständigkeit, mit der wir die Bewegung der Planeten um die Sonne kennen, und die Hoffnung, sie in absehbarer Zeit rechnerisch so zu beherrschen, daß wir die chemischen Vorgänge komplizierter Gebilde wie Himmelskonstellationen voraussagen können, ist ganz gering. Aber wir kennen immerhin die Bewegungsart. Wir wissen zunächst, daß die Elektrizitätsteilchen um den Atomkern Ellipsen beschreiben, wie die Planeten nach dem Keplerschen Gesetz um die Sonne. Wir wissen zu zweit, daß die von den Bahnen umschriebenen Flächen selber eine Drehung im Atom ausführen; wir wissen zu dritt, daß diese Bahnen gegeneinander geneigt sind wie die Planetenbahnen gegen die Ekliptik und eine letzte Gruppe von Schwierigkeiten, die bis in die allerjüngste Zeit bestand, scheint sich durch die Erkenntnis zu lösen, daß die Elektronen bei ihrer Bewegung schließlich wie unsere Erde noch um sich selbst rotieren. Das bedeutsamste an dieser neuen Vorstellungsweise ist, daß ihre physikalisch-mathematische Verfolgung die chemischen und elektrischen, die optischen und die magnetischen Eigenschaften der Elemente gleichmäßig aufhellt und damit ein mannigfaltigeres Gebiet von Naturerscheinungen einer gemeinsamen zahlenmäßigen Behandlung unterordnet, als es mit Ausnahme der Sätze von der Erhaltung der Energie und der Zunahme der Entropie jemals eine physikalische Erkenntnis vermocht hat[1]).

Der eindrucksvollste Erfolg experimenteller Natur aber, der sich an diese Erkenntnis geschlossen hat, ist der Nachweis der Verwandelbarkeit chemischer Elemente ineinander. Diese Lösung des uralten alchimistischen Problems ist vorerst mit der Begrenzung behaftet, daß die umgewandelten Mengen unter der Schwelle des analytischen Nachweises bleiben und nur mit besonders verfeinerten physikalischen Hilfsmitteln nachgewiesen werden können. Die Nachricht, die durch die Zeitungen der ganzen Welt gegangen ist, daß die Chemie die richtige Goldmacherei gemeistert und gelernt habe, Quecksilber in wägbaren Mengen willkürlich in Gold zu verwandeln, war voreilig. Da sie hier von Deutschland ausgegangen war, so ist sie hier auch besonders eingehend nachgeprüft worden. Vier unabhängige und im Ergebnis übereinstimmende wissenschaftliche Untersuchungen aus allerneuester Zeit haben sie als irrig dargetan.

Neben diesem großen wissenschaftlichen Impuls, der die Chemie und die Physik viel enger zusammenrückt, tritt nun hier bei uns der andere, der aus der Industrie kommt. Auf keinem naturwissenschaftlichen Gebiete hängen Industrie und Wissenschaft bei uns so nahe zusammen wie in der Chemie. Die eintausend jungen Chemiker, die jetzt jährlich nach abgeschlossenem Hochschulstudium die deutschen Universitäten und technischen Hochschulen verlassen, um in das Leben hinauszutreten, sind bis auf einen unbedeutenden

[1]) Wir sind nicht ohne Zweifel, ob der anschauliche Inhalt dieser Lehre dauernden Bestand haben wird, insbesondere seit SCHROEDINGER in allerneuester Zeit dargetan hat, daß die unanschaulichen, quantitativen Beziehungen auf einem ganz anderen Wege übereinstimmend herauskommen. Aber es ist zu früh für den Versuch, die neue Betrachtungsweise elementar zu erläutern.

Bruchteil darauf angewiesen, technische Stellungen zu finden. Unsere technische Chemie hat ihre Weltstellung auf organisch-chemischem Boden errungen. Die Farbstoffe haben sie groß gemacht. Aber nun kämpft sie mit dem Erfolg ihrer eigenen Leistungen. Was sie in erloschenen Patenten beschrieben hat, deren Arbeitsweisen Allgemeingut geworden sind, das genügt weitgehend dem gewöhnlichen Bedürfnis der Textilindustrie, und nur spezielle Spitzenleistungen geben unseren Fabrikationsstätten einen wirtschaftlich wichtigen Vorsprung.

Neue Dinge sind in den Vordergrund getreten, unter denen am bekanntesten die Hochdrucksynthese des Ammoniaks ist, durch deren Entwicklung unsere Erzeugung an nutzbarem Stickstoff der chilenischen Salpeterproduktion an Umfang ähnlich geworden ist. Die Entwicklung der Stickstoffindustrie hat in den letzten 10 Jahren der Technik neue Arbeitshilfsmittel geläufig gemacht, mit denen sie nun an synthetische Aufgaben der organischen Chemie heranzutreten vermag, an die man vorher nicht gedacht hat. In der ganzen langen Blütezeit der organischen Chemie, die hinter uns liegt, hat sich die Synthese in der Großindustrie fast ganz auf Erzeugung von aromatischen Verbindungen beschränkt. Die aliphatischen Stoffe hat man im großen wesentlich durch den Abbau von Naturprodukten hergestellt. Nach dieser Hinsicht scheint sich ein Wandel zu vollziehen. Das erste Beispiel haben uns die letzten Jahre in der Erzeugung des Holzgeistes gebracht, den man immer auf dem Wege des Abbaus durch Destillation des Holzes gewann. Heute wird er bei uns in Deutschland durch den Aufbau aus Wassergas gewonnen, das man aus Wasser und glühenden Kohlen bereitet. Aber die Methodik, die zu solchen Erfolgen leitet, lernt man nicht, ohne neben der präparativen Chemie von der Physik und ihren Anwendungen auf die Chemie mehr zu verstehen, als man noch vor wenigen Jahren in unserer deutschen chemischen Industrie für notwendig hielt.

Die engere neue Verbindung der organischen Chemie und der technischen Chemie mit der Physik beansprucht das Interesse des Naturforschers. Aber dem speziellen Interesse des Biologen steht sie einigermaßen fern. Auf der anderen Seite hat gerade die Medizin sich mit besonderem Eifer das zunutze gemacht, was in den beiden letzten Jahrzehnten des vergangenen Jahrhunderts an wichtigen physikalisch-chemischen Zusammenhängen entdeckt worden ist. Man darf ohne Übertreibung behaupten, daß sie eifriger bemüht war, die Lehre vom osmotischen Druck und von der elektrolytischen Dissoziation für ihre Aufgaben nutzbar zu machen als die synthetische Chemie irgendein Stück physikalisch-chemischer Erkenntnis, abgesehen von den Methoden der Molekulargewichtsbestimmung. In der Tat hat die Zurückhaltung, mit der HELMHOLTZ, und die Ablehnung, mit der OSTWALD der Atomvorstellung gegenüberstanden, seinerzeit den Widerstand der synthetisch chemischen Richtung geweckt, die alle ihre großen Erfolge Grundvorstellungen über die atomistische Struktur der chemischen Stoffe verdankte. Der Gegensatz jener älteren Physik zur Atomlehre stammte von den großen Erfolgen der Thermodynamik, deren Anwendung auf die Chemie HELMHOLTZ geglückt war. Die Thermodynamik brauchte die Atomvorstellung nicht und zog aus ihr keinen Nutzen. Die organische Chemie aber war davon durchdrungen, daß die Thermodynamik wegen dieser in ihrem Wesen begründeten Eigenheit den chemischen Erscheinungen nur zu einem kleinen Teile würde gerecht werden können, und daß die eigenen atomistischen Vorstellungen vom Aufbau der Stoffe trotz ihrer offenbaren Unvollkommenheit für den Einblick in die Welt der organischen Stoffe fruchtbarer bleiben würden als die atomfremden thermodynamischen Aussagen. In der Tat steht die Thermodynamik zu den chemischen Vorgängen wie ein Beobachter auf der Straße, der wissen will, was in einem Hause vorgeht und dazu alles mit Genauigkeit ermittelt, was an Menschen und Dingen in das Haus hineingeht und aus ihm herauskommt. Er lernt dadurch vom Leben des Hauses nach mancher Richtung erstaunlich viel und hie und da mehr als der, der ins Innere eindringt. Aber seine Kenntnis bleibt notwendig lückenhaft und in wichtigen Hinsichten gering.

Für die Biologie aber lagen die Dinge anders. Ihr Grundinteresse ging ja nicht auf das chemische Molekül, sondern auf die Zelle, die mit und ohne Atomvorstellungen gleichschwer verständlich war. Sie brachte kein grundsätzliches Opfer, indem sie einer wissenschaftlichen Lehre folgte, die sich von der Atomistik entfernte. Ihre Bereitwilligkeit hat ihr wunderbare Bereicherung gebracht. Ich darf mich begnügen, statt aller sachlichen Aufzählung den Namen des unlängst verstorbenen JACQUES LOEB zu nennen, der Ihnen, geehrte Zuhörer, und uns gemeinsam gehörte. Aber die letzte Grundfrage nach dem Zusammenhang von chemischer Substanz und lebendiger Form blieb unzugänglich. Für diese Grundfrage lieferte die vergangene thermodynamische Periode der Entwicklung nichts, was von entscheidender Wichtigkeit gewesen wäre. Jetzt aber sind in den allerletzten Jahren in den Instituten der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft in Berlin-Dahlem neue Ansätze physikalischer Natur gefunden worden, die freilich mit der geschilderten neuen Erkenntnis über den Atombau verglichen, noch ganz winzig und klein erscheinen, aber doch eine neue Tür öffnen, wo vorher nichts war wie eine undurchdringliche Mauer. Sie lassen die Hoffnung entstehen, dem Problem des Wachstums zunächst in dem einfachsten Falle der Gerüststoffe, also bei der Zellulose, der Horn- und Knorpelsubstanz und damit dem Verständnis des Lebens auf Grund von physikalischen und chemischen Gesetzmäßigkeiten näher zu kommen.

Die Erscheinung des Wachstums kennen wir

von jeher in der unbelebten Natur bei den Krystallen; aber es war kaum die Andeutung eines Zusammenhanges mit dem Wachstum in der organisierten Welt bis zu den letzten Jahren vorhanden. Dann kamen einige einfache Versuche von SCHERRER am Samenhaar der Baumwollpflanze, also an der gewachsenen Cellulose, und von R. O. HERZOG an verschiedenen Fasern, an Nerven und Sehnen, die zeigten, daß die festen Anteile dieser gewachsenen Gebilde des organisierten Lebens ähnliche gesetzmäßige Atomstrukturen besitzen wie anorganische Krystalle. Es verblieben bei manchen dieser organisierten Gebilde Zweifel, ob die Beobachtungen einen Aufbau ihrer festen Gesamtmasse nach Art der Krystalle bewiesen oder ob es sich um Einbettung krystallisierter Anteile zufälliger Art in eine nichtkrystallisierte Grundmasse handelte. Aber vorwiegend war doch der Eindruck des geordneten Aufbaus der ganzen festen Masse nach krystallographischen Gesetzen. Daraus aber war zu schließen, daß Wachsen und Krystallisieren zwei Vorgänge sind, die in letzter Linie von denselben physikalischen Gesetzen beherrscht werden.

Wenn man indessen diesem Gedanken nachzugehen versuchte, so stieß man auf die Mauer, durch welche kein Durchgang war. Was nützte es, von den im einzelnen unbekannten Molekülen der belebten Natur auszusagen, daß sie nach ähnlichen krystallographischen Grundsätzen wie die Gesteine der Erde aufgebaut seien, wenn man bei den geläufigen Individuen der organischen Chemie, die viel besser bekannt und viel leichter in reiner Form zugänglich sind, den Zusammenhang der chemischen Konstitution mit dem Krystallbau nicht angeben konnte! Dieser Zusammenhang war in der Tat so dunkel, daß die Chemiker aufgehört hatten, älterem Gebrauch entsprechend die Krystallform ihrer neuen Präparate nach den Methoden der Mineralogie zu bestimmen, weil nicht erheblich mehr herauskam, als eine Fülle entbehrlichen Zahlenmaterials. Als dann die ersten Röntgenaufnahmen an reinen Substanzen organisch-chemischer Natur gemacht wurden, da schien es nicht besser, sondern schlimmer zu werden. Denn es sah so aus, als ob die Atome der chemischen Verbindungen in den Krystallen auseinandergerissen seien, während alle chemische Erfahrung bewies, daß die chemischen Verbindungen mit ihren Eigentümlichkeiten beim Krystallisieren und Schmelzen erhalten blieben. Nun scheint sich in allerneuerster Zeit der Widerspruch zu lösen und ein Durchgang durch die Wand aufzutun.

Wir haben als Grundvorstellung in der Chemie der organischen Verbindungen ein Symmetrieprinzip, das Ihnen allen bekannt ist: das Prinzip der Tetraedersymmetrie beim Kohlenstoff. Die einfachste Verbindung der organischen Chemie, das Methan, das ein Kohlenstoffatom und vier Wasserstoffatome enthält, pflegen wir uns dadurch zu versinnlichen, daß wir eine schwarze Kugel nehmen, die das Kohlenstoffatom darstellen soll, vier gleichlange Stäbchen daran schrauben, die von der Kugel als Mittelpunkt nach den vier Ecken eines Tetraeders laufen und die Wasserstoffatome, dargestellt durch vier weiße Kugeln, an die Enden der vier Stäbchen setzen. Die Stäbchen stellen die Bindungen zwischen den Wasserstoffatomen und dem mittleren Kohlenstoff dar, und das Ganze ist ein Modell für den Aufbau der Verbindung, das allen Tatsachen gerecht wird, die ohne ein näheres Eingehen auf den inneren Bau der Atome durch ein Modell ausgedrückt werden können. Nun ersetzen wir die Wasserstoffatome durch andere Atome oder Atomgruppen, bauen Kohlenstoffketten zusammen und lassen sie sich zu Ringen schließen. Dabei benutzten wir als leitenden Gedanken immer die symmetrische Anordnung der Substituenten des Kohlenstoffs nach den Richtungen der Tetraederecken. Lassen sich die Modelle nicht zusammenbauen, ohne daß sich die Stäbchen verbiegen, so stellen wir uns grobmechanische Spannungen vor, die in der Verbindung bestehen, weil uns die Tetraedersymmetrie die entscheidende Grundeigentümlichkeit bei diesen Kohlenstoffverbindungen zu sein scheint. Gehen wir aber den Gründen nach, die dieser Verallgemeinerung die Stütze geben, so erscheint uns ausschlaggebend der außerordentliche Erfolg, mit dem VAN'T HOFF und LE BEL das ganze Gebiet der optischen Aktivität chemischer Verbindungen widerspruchsfrei mit Hilfe dieser Vorstellung aufklären konnten.

Dennoch führt dieses einfache Prinzip vor die Mauer ohne Durchgang, von der wir vorher gesprochen haben. Denn aus ihm ergibt sich sofort, daß alle einfachen Abkömmlinge des Methans, bei denen die vier Wasserstoffatome durch vier gleiche organische Gruppen ersetzt sind, ebenso einfache Tetraeder sein sollten, wie das Methan selbst. Sind sie das aber, so sollten sich ihre Krystalle aus Tetraedern als Bausteinen aufbauen lassen. Es gibt aber eine Anzahl solcher einfacher Methanderivate, die einen ganz anderen Krystallbau haben, insbesondere den einer vierseitigen Pyramide. Ein solcher tetragonaler Bau läßt sich aus Tetraedern, d. h. aus dreiseitigen Pyramiden, schlechterdings nicht herleiten. Nimmt man in einem solchen Falle die Untersuchung der Lage der Atome im Krystall mit monochromatischem Röntgenlicht zu Hilfe, so kommt nun in der Tat heraus, daß sich die Kohlenstoffatome und die daran gebundenen substituierenden Gruppen gar nicht zu Molekülen zusammenfassen lassen, die tetraedischen Bau haben. Aber sie lassen sich ganz leicht und ganz eindeutig zu Molekülen vereinigen, die tetragonalen Bau haben, wie der makroskopische Krystall selber. Sie stellen also nicht mehr dreiflächige Pyramiden dar mit dem zentralen Kohlenstoffatom in der Mitte, sondern vierflächige mit den vier Substituenten an den vier Ecken der Pyramidenbasis und mit dem Kohlenstoffatom, das die vier Substituenten bindet, in der Spitze der Pyramide. Das ist eine Tatsache,

die mit der größten Kraft für den Zusammenhang von Molekülbau und Krystallbau spricht; aber es ist zugleich eine Tatsache, die uns bei der ersten Bekanntschaft vollständig unverständlich erscheint. Denn wie soll man verstehen, daß die vier Valenzen eines Kohlenstoffatoms in diesen Fällen alle nach derselben Seite, nämlich von der Spitze einer vierseitigen Pyramide nach den vier Ecken ihrer Grundfläche verlaufen und nicht, wie es anscheinend Vernunft und Erfahrung für alle Methanderivate mit gleichem Nachdruck fordern, vom Mittelpunkte eines Tetraeders aus gleichmäßig im Raume verteilt nach seinen vier Ecken. Die Lösung bringt ein Gedanke von K. WEISSENBERG, dem wir den hier geschilderten Fortschritt verdanken. Unsere Symmetriebetrachtung ist zu eng, wenn sie sich nur auf die Frage beschränkt, wie sich vier Atome symmetrisch um ein Kohlenstoffatom anordnen, das sie bindet. In diesem engbegrenzten Fall beantwortet sich die Frage freilich eindeutig durch die Symmetrie des Tetraeders. Aber wenn man nicht vier gleiche Atome als Substituenten wählt, sondern vier gleiche Atomgruppen, dann ergibt sich in vielen Fällen dieses eindeutige und einfache Resultat nur durch eine willkürliche Vernachlässigung. Man sieht das leicht, wenn man mit denselben einfachen Hilfsmitteln, die ich für den Aufbau des Methanmodells erwähnt habe, ein substituiertes Methan zusammensetzt, bei dem an Stelle der vier Wasserstoffatome viermal die Gruppe CH_2OH steht. Man kann das Modell drehen, wie man will; man überzeugt sich immer, daß bei der Anordnung der substituierenden Gruppen in den Tetraederecken zwar die Kohlenstoffatome, aber nicht die Sauerstoffatome (und Wasserstoffatome) symmetrische Lagen einnehmen. Die Symmetrie des regulären Tetraeders besteht also in diesem Fall nur fort, wenn man willkürlich erklärt, daß es auf den Sauerstoff (und Wasserstoff) nicht ankommt. Aber in der Natur kommt es auf den Sauerstoff (und Wasserstoff) ebenso an wie auf den Kohlenstoff. Wir können nun fragen, ob es Symmetrielagen gibt, die allen Atomen der Verbindung gleichmäßig gerecht werden, ohne daß eine Sorte ausgezeichnet wäre, auf die es ankommt, und eine andere, die wie ein mißliebiger Fremder in einer geschlossenen Gesellschaft zusehen mag, wo sie einen Platz findet. Es gibt in der Tat mehrere solche Lagen, und unter ihnen ist eine, bei welcher das Modell gerade die Form der vierseitigen Pyramide mit dem bindenden Kohlenstoff an der Spitze besitzt, die durch die Röntgenanalyse und durch die makroskopische Krystallform übereinstimmend als die wirkliche Anordnung gekennzeichnet ist. Die Natur läßt lieber die vier Bindungen eines Kohlenstoffatoms nach derselben Richtung wirken, als daß sie beim Aufbau des Moleküls eine Gruppe von Atomen aus der Symmetrie herausfallen ließe.

Das ist der erste Schritt. Er kennzeichnet den einfachsten Fall, in welchem die Symmetrie des Molekülbaues und die des Krystallbaues identisch ist, und in dem wir imstande sind, die Molekularstruktur direkt aus dem makroskopischen Bilde des Metalls zu entnehmen. Es ist ein wichtiger Fall, aber kein sehr häufiger Fall. Er findet sich nur dort, wo das Molekül einen vergleichsweise einfachen Bau und eine hohe Symmetrie besitzt. Bei den komplizierten und unregelmäßig gebauten Molekülen ahmt die Natur nicht den verwickelten Aufbau im Krystall nach, sondern sie reiht die Moleküle nach einer neuen einfachen Symmetrie aneinander. Ihre beliebteste Anordnung ist die nach einer Schraube, wo längs einer geraden Linie immer um einen Schraubengang getrennt ein Molekül dem anderen auf derselben Seite der Schraube folgt, während auf der anderen Seite der Schraube eine gleiche Reihe von Molekülen um 180° verschieden auf der halben Höhe der Schraubengänge sitzt. Jedes Molekül hat bei dieser Anordnung genau dieselbe Lage gegen das vorangehende wie gegen das folgende. Alle ungeraden Moleküle einer solchen Folge und alle geraden stehen untereinander parallel. Mit Hilfe solcher Schraubenachsen bauen sich die monoklinen und die rhombischen Krystalle auf, die zusammen rund zwei Drittel der Formen ausmachen, die bei komplizierten anorganischen und organischen Verbindungen festgestellt worden sind.

Es ist schwer, sich die Geometrie solcher Bauprinzipien ohne genauere Beschäftigung mit den Modellen völlig deutlich zu machen. Deshalb beschränke ich mich auf den einen Hauptfall.

Wenn Sie jetzt im Frühling an einer Buchenhecke vorbeigehen, einen Zweig abreißen und nachsehen, wie die Blätter an dem Zweige ansetzen, so finden Sie diese Ansatzstellen nach derselben Symmetrie angeordnet, die ich eben geschildert habe, und Sie gewinnen damit einen unmittelbaren Eindruck von der Gleichheit der Bauprinzipien, die die Natur bei der Krystallisation der unbelebten Stoffe und beim Wachstum in der belebten Welt verwendet.

Nun sind die Blätter freilich weit verschieden von Molekülen, aber wenn Sie die gewachsene Zellulose mit Röntgenstrahlen untersuchen, so finden Sie die Einfachmoleküle $C_6H_{10}O_5$ nach demselben Prinzip darin angeordnet, wie die Buchenblätter an ihren Zweigen.

Die Erkenntnis der Bauprinzipien ist ein großer Schritt, wenn auch noch genug Schwierigkeiten bleiben.

Ich möchte die wichtigsten Schwierigkeiten nicht in den Dingen erblicken, die von alters her hervorgehoben werden. Man pflegt zu betonen, daß die Krystalle so fortwachsen, wie sie begonnen haben, während die organisierten Gebilde sich beim Wachstum differentiieren. Aber die Krystalle wachsen nur unverändert fort, wenn die chemische Beschaffenheit des Mediums, aus dem sie sich bilden, und die physikalischen Bedingungen, unter denen das Wachstum vor sich geht, unverändert bleiben. Man führt auch an, daß die Krystallisation ein umkehrbarer Vorgang ist, während die ge-

wachsenen Strukturen der lebendigen Welt sich nicht wieder auflösen. Das ist indessen ein künstlich geschaffener Gegensatz, der nichts mit der Krystallstruktur der festen Gebilde, sondern mit der Löslichkeit der einzelnen strukturbildenden Substanzen zu tun hat. Es gibt genug Fälle in der unbelebten Natur, in denen Krystallisation ohne merkliche Löslichkeit beobachtet wird. Die kolloidalen Lösungen, auf die ich gleich zurückkomme, bieten insbesondere dafür Beispiele. Es gibt andererseits genug organisierte Strukturen, die unter biologischen Bedingungen wieder einschmelzen.

Als wesentlichere Lücke empfinde ich, daß bei den Krystallen der unbelebten Natur eine regelmäßige Anordnung nach allen drei Richtungen des Raumes sich zeigt. Die gitterbildenden Elementarteile, seien es Ionen, Atome oder Moleküle, reihen sich nach jeder Richtung in molekularem Abstand an einander, und wo dies seine Grenze findet, hört die Ordnung überhaupt auf und macht dem Zufall Platz. In der lebenden Welt aber ordnen sich, wie R. O. HERZOG besonders betont hat, die Primärkristalle zu Sekundärstrukturen und diese wieder zu den sichtbaren. gegliederten Formen. Die lebende Welt zeigt uns bei der Röntgenstrahluntersuchung also Kriställchen, an deren Grenze die Ordnung nicht dem Zufall Platz macht. Diese Kriställchen haben vielmehr z. B. bei der Zellulose wenigstens nach einer Richtung eine regelmäßige Lage zueinander, während sie nach den anderen Richtungen willkürlich geordnet sind. Die Primärteilchen sind also wie die anorganischen Krystalle aus völlig geordneten Molekülen aufgebaut, die untereinander molekulare Abstände haben. Darüber hinaus aber sind sie wieder nach einem geometrischen Prinzip gegeneinander geordnet, obwohl sie Abstände haben, die über die Molekulardimension hinausgehen. Diese Bausteine der lebenden Natur ordnen sich also, ohne sich zu berühren. Physikalische Prinzipien, nach denen eine krystallartige Ordnung von Teilchen eintritt, die sich nicht berühren, sondern durch amorphe, z. B. flüssige Zwischenschichten getrennt sind, ließen sich auch früher denken, waren aber in der unbelebten Natur bisher nicht durch klare Beispiele belegt. In der belebten Natur scheint es ihrer für das Verständnis der Erscheinungen zu bedürfen.

Hier greift ein Fortschritt in der Kenntnis der kolloidalen Lösungen ein, dessen Kennzeichnung ich dem Hinweis auf den neuen Zusammenhang von Molekularbau und Krystallbau hinzufügen möchte.

Man hat früher gemeint, daß in den kolloidalen Lösungen ungeformte Teile nach dem Zufall herumschwimmen und durch die Wärmebewegung am Absitzen gehindert werden. Die schwimmenden Teile waren zu klein, um mit den älteren Hilfsmitteln ihren krystallisierten Charakterzu erkennen. Die Anwendung der Röntgenuntersuchung auf diese kolloidalen Lösungen hat gezeigt, daß die schwimmenden Teilchen besonders häufig den krystallisierten Charakter besitzen. Die Ausdehnung eines solchen submikronischen Teilchens kann nach allen drei Richtungen im wesentlichen dieselbe sein, wie es bei einem makroskopischen kubischen Krystall der Fall zu sein pflegt. In diesem Falle erscheinen sie ihrer Kleinheit wegen kugelig. Aber je feiner sich die ultramikroskopischen Beobachtungen entwickeln, um so häufiger zeigt sich bei ihnen bevorzugte Entwicklung nach einer Richtung zu Stäbchen oder nach zwei Richtungen zu Plättchen, gerade wie bei Makrokrystallen mit niederer Symmetrie. Stäbchen dieser Art hat man zuerst gelernt durch äußere Einwirkung, nämlich die Strömung der kolloidalen Lösung nach einer Richtung oder durch elektrische oder magnetische Kraft in geordnete Lagen zu bringen. Aber beim Wegfall der äußeren Kräfte kehrten sie wieder zu ungeordneter Verteilung zurück. Schließlich aber fand ZOCHER in jüngster Zeit im Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie Fälle, in denen sie sich freiwillig zu Schwärmen ordnen und freiwillig in diese Ordnung zurückkehren, wenn man sie auf mechanische Weise in Unordnung bringt. In diesen Schwärmen liegen die submikronischen Krystallstäbchen mit der Längsrichtung parallel wie Bleistifte in einer Schachtel. Nach den anderen Richtungen aber sind sie ungeordnet. Diese Ordnung nach einer Richtung und die Unordnung nach den beiden anderen kann man sich leicht an den Bleistiften in einer Schachtel deutlich machen. Unsere Bleistifte haben an einem Ende einen Aufdruck, der den Fabrikanten nennt und die Sorte bezeichnet. Die Bleistifte können parallel in der Schachtel liegen, aber die Aufschrift kann bei dem einen am vorderen und bei dem anderen am hinteren Ende sein, und diese Aufschrift kann bei jedem der parallelen Bleistifte nach einer anderen Richtung weisen. Ist dies der Fall, so sind die Bleistifte nur nach einer Richtung geordnet und nach den anderen Richtungen in Unordnung wie die submikronischen Kryställchen in den besprochenen kolloidalen Lösungen. Gleichartiges hat sich bei submikronischen Kryställchen gefunden, die plättchenförmig sind. Diese Plättchen ordnen sich in günstigen Fällen nebeneinander zu größeren Scheiben. Die Plättchen sind in den Scheiben so wenig miteinander fest verwachsen, wie die Stäbchen in den Schwärmen. Sie behalten selbständige Flimmerbewegungen. Aber ihre Ordnung geht unter Umständen noch weiter. Solche Scheiben nämlich wiederholen sich bei dem freiwilligen Aufbau in streng gesetzmäßigen Abständen von der Größenordnung einer Lichtwellenlänge. Damit verraten sie zugleich die wahrscheinliche Quelle ihrer gesetzmäßigen Anordnung. Denn diese Abstände erweisen sich abhängig vom Salzgehalt der Lösung und damit von den elektrischen und osmotischen Kräften der Ionen. Das einzelne Kolloidteilchen ist, wie man lange weiß, im allgemeinen geladen. Die entgegengesetzte Ladung sitzt in der Flüssigkeit, in der es schwimmt, und zwar so, daß die

Dichte der Ionen, die das entgegengesetzte Vorzeichen tragen, in der unmittelbaren Umgebung des Teilchens vergleichsweise erheblich ist und mit der Entfernung von der Oberfläche um so rascher abnimmt, je weiter man sich von dieser Oberfläche entfernt. Die gegenseitige Beeinflussung der Kolloidteilchen mit ihren geladenen Hüllen bereitet der strengen rechnerischen Behandlung Schwierigkeiten, die noch nicht behoben sind. Aber das Gesamtbild der Erscheinungen drängt zu der Auffassung, daß die geordneten Strukturen durch die ungleiche Verteilung der Ladungen in der Flüssigkeit rings um die nichtkugeligen Teilchen zustande kommen und durch die Verschiebung dieser Ladungen bei den zufälligen Bewegungen der geladenen Gebilde.

Hier haben wir, wenn mich mein Gefühl nicht täuscht, einen zweiten Ansatzpunkt zum Verständnis des Zusammenhanges zwischen geometrischen Strukturen in der unbelebten Welt und biologischem Wachstum.

Auch jetzt bleibt noch eine gewaltige Kluft zu überbrücken, um über die Gerüststoffe der belebten Welt hinaus zum intrazellularen Wachstum und damit an die Erfahrungen der Entwicklungsmechanik heranzukommen. Die Entwicklungsmechanik hat bekanntlich ursprünglich gemeint, daß die Erbfaktoren alle fertig gebildet und geordnet in der Keimzelle sitzen und sich im Fortgang der Zellteilung nur abzugliedern und ins Große auszuwachsen haben. Dann kam die Erkenntnis, daß ein Teil der Keimzelle die Rolle des anderen übernehmen kann. Die Teile waren nach dem Ausdruck von DRIESCH, der diese Gesetzmäßigkeit entdeckte, äquipotentiell. Sie waren aber auch harmonisch, weil die verstümmelte Keimzelle sich nicht zu einem verstümmelten Gebilde auswuchs, sondern aus ihrem verbliebenen wachstumsfähigen Stumpfe die verlorenen Teile derart ersetzte, daß ein kleineres, aber vollständig ausgebildetes Individuum sich entwickelte. Jetzt wissen wir durch die neuesten Untersuchungen von SPEMANN, daß einzelne Teile in der Entwicklung voraneilen und formgebend auf die anderen wirken. Die früher entwickelten „determinieren" ihre Nachbarn.

Liegen hier Wirkungen auf molekularem Abstand vor, wie bei der Krystallisation eines Stoffes auf einer artfremden Unterlage, bei der der Krystallbau der Unterlage der aufwachsenden Masse oft genug die eigene Anordnung aufzwingt? Oder handelt es sich um Zochersche Schwärme, nur mit dem Unterschiede, daß die ordnende Wirkung räumlich getrennter Teilchen hier nicht solche der gleichen Art, sondern solche gleicher und fremder Art zu einer gemeinsamen Struktur vereinigt?

Fragen dieser Art lassen sich unabsehbar aneinanderreihen. Was wir erreicht haben, ist nichts als ein ganz kleiner Anfang. Aber vielleicht werden die vorgebrachten Fälle genügen, um zu zeigen, daß die Physik nicht nur mit der Chemie enger zusammengerückt ist, sondern daß beide gemeinsam der Biologie wieder ein Stück näher gekommen sind.

Die Folge dieser Annäherung ist in der ganzen Breite der Naturwissenschaft eine feinere Gliederung der wissenschaftlichen Arbeit. Die Mannigfaltigkeit der Gedanken, der Methoden und der Ergebnisse wächst, und das Bedürfnis steigert sich, im persönlichen Verkehre Denk- und Arbeitsweise des anderen kennen zu lernen, die sich aus dem gedruckten Wort oft unvollkommen versteht.

Dazu aber bedarf es eines Friedens unter den wissenschaftlichen Geistern. Es ist endlich Zeit für diesen Frieden, nachdem die Waffen des Weltkrieges seit mehr als 7 Jahren zur Ruhe gekommen sind. Aber es scheint, daß die Gelehrten schwerer als die Völker über die Kriegsgegensätze hinwegfinden. Überall wuchern noch zwischen den Ansätzen der Versöhnung nachwirkende Gehässigkeiten. Der Gelehrte gehört im Kriege wie jedermann seinem Vaterlande, im Frieden aber gehört er der Menschheit. Die Menschheit hat den Anspruch auf unser Zusammenwirken in allen Ländern, weil dies Zusammenwirken ihren Fortschritt beschleunigt, für den wir da sind.

Möge dieser Besuch, den Sie, geehrte Herren, unserem Lande gemacht haben, dem Frieden in der Wissenschaft dienen, dann wird er eine Quelle des Dankes sein, den das deutsche und das amerikanische Volk und alle Menschen Ihnen schulden.

Die Metallforschung in ihren Beziehungen zu anderen naturwissenschaftlichen Forschungsgebieten.

Von FRIEDRICH KÖRBER, Düsseldorf.

Eine planmäßige wissenschaftliche Erforschung der Metalle, ihrer Eigenschaften und ihrer Erzeugungs- und Verarbeitungsverfahren, wie wir sie heute unter dem Namen „Metallforschung" zusammenfassen, reicht erst wenige Jahrzehnte zurück. Dieser Zeitraum muß überraschend klein erscheinen gemessen an den Jahrtausenden, die seit der Einführung der Metalle als Werkstoff für Gegenstände des täglichen Gebrauches, zunächst vornehmlich für Waffen, Schmuckgegenstände und Werkzeuge, verstrichen sind. Stetig fortschreitend, immer wachsend in ihrer wirtschaftlichen Bedeutung und richtunggebend für die Kulturentwicklung ganzer Völker, hat sich ihre Verwertung und Verwendung immer vielseitiger und umfangreicher gestaltet bis zu der durch die Maschine und damit durch ihren wichtigsten Baustoff, das Metall, beherrschten Gegenwart.

Diese glänzende Entwicklung hat ihren langen Weg zum weitaus überwiegenden Teil auf rein empirischer, vielfach handwerksmäßiger Grundlage genommen. Entscheidend für deren Fortgang war allein die Notwendigkeit, die Eigenschaften des Erzeugnisses jeweils den an dasselbe im praktischen Gebrauche gestellten Anforderungen anzupassen. Solange es der Metall erzeugenden und verarbeitenden Technik gelang, dieser Bedingung ohne Schwierigkeit zu entsprechen, war weder für den Hersteller noch für den Verbraucher Anlaß zu planvoll wissenschaftlicher Durchforschung des ganzen großen Gebietes gegeben. Die stetig steigenden Anforderungen, die jedoch mit der in immer schnellerem Tempo fortschreitenden Entwicklung der Technik an die Baustoffe für die Maschinen und Apparate gestellt wurden, ließen eine tiefere Erforschung der Metalle und ihrer Herstellungs- und Verarbeitungsverfahren immer dringender geboten erscheinen. Die Bewährung im praktischen Betriebe konnte nicht mehr als alleiniges Merkmal der Güte des Werkstoffes und seiner Eignung für den betreffenden Verwendungszweck dienen. Es galt vielmehr, Prüfverfahren zu entwickeln, die die Feststellung von Eigenschaftswerten gestatteten, die als Gradmesser der Werkstoffgüte dienen konnten. Auf diesem Wege sind die in der Metalltechnik bereits allgemein gebräuchlichen oder noch in der Ausgestaltung begriffenen Verfahren zur Feststellung der Eigenschaften der Metalle als Grundlage der Güte- und Abnahmeprüfung entwickelt worden, denen der Erzeuger, der Hüttenmann, wie der Verbraucher, der Bauingenieur, der Maschinenbauer, der Elektrotechniker usw. ganz außerordentlich wichtige Kenntnisse über das Verhalten des metallischen Werkstoffes in Abhängigkeit von chemischer Zusammensetzung, Herstellungsverfahren und Vorbehandlung verdankt.

Eine der Hauptaufgaben der Metallforschung ist es nun, die so bestimmten recht komplexen technologischen Eigenschaften auf grundlegende spezifische Werkstoffeigenschaften zurückzuführen, in ihrer Mannigfaltigkeit die gesetzmäßigen Zusammenhänge mit dem inneren Aufbau klarzustellen, und damit die Möglichkeit zu gewinnen, Mittel und Wege anzugeben, die zur Veränderung der Struktur und damit zur Erzeugung bestimmter Eigenschaften zur Verfügung stehen.

Von einer wissenschaftlichen Metallforschung können wir daher erst sprechen, als man sich bemühte, den inneren Aufbau, die Konstitution, der Metalle und Legierungen und die denselben beeinflussenden Faktoren aufzuklären. Eine erfolgreiche Bearbeitung dieser Probleme konnte erst einsetzen, nachdem physikalische und chemische Forschung, vornehmlich aber Forschungen der letzten Jahrzehnte des vorigen Jahrhunderts im Grenzgebiete der physikalischen Chemie gewisse theoretische Grundlagen sichergestellt hatten. Alle früheren Bemühungen mußten von vornherein mehr oder weniger ergebnislos bleiben. Gar manche ausgezeichnete ältere Untersuchung, besonders physikalischer Art, die über die Eigenschaften von metallischen Stoffen durchgeführt worden ist, muß heute in ihrem Wert für die Zwecke der Metallforschung eine starke Einschränkung erfahren, weil der zur Untersuchung gekommene Stoff infolge der zu jener Zeit noch herrschenden Unkenntnis der Bedeutung der Konstitution und der Wege zu ihrer Feststellung nicht mit ausreichender Genauigkeit gekennzeichnet werden konnte. Indem sich so die Entwicklung der Metallforschung in stärkstem Maße mit den Fortschritten der Erkenntnisse auf anderen Gebieten der Naturwissenschaften verknüpft zeigt, kann es uns nicht mehr wundernehmen, daß sie, wie eingangs gekennzeichnet, erst zu einem auf den ersten Blick so überraschend späten Zeitpunkt eingesetzt hat. Es soll nun versucht werden, diese innigen Wechselbeziehungen der Metallforschung zu anderen naturwissenschaftlichen Forschungsgebieten an einigen Beispielen zu belegen.

Während die analytische Chemie mit der Entwicklung der Verfahren zur Bestimmung der anteiligen Mengen der in dem metallischen Werkstoffe enthaltenen Elemente den ersten grundlegenden Schritt zur wissenschaftlichen Erforschung der Metalle tat, brachte das Studium metallischer Bruchflächen im Verein mit der Beobachtung wohl ausgebildeter Krystalle im natürlichen Vorkommen gediegener Metalle und in den Hohlräumen großer Gußstücke die ersten Aufschlüsse über den strukturellen Aufbau. Die planmäßige weitere Erforschung hat zu der Erkenntnis geführt, daß alle im festen Zustand befindlichen Metalle aus Krystallen aufgebaut sind. Eine Unterbindung der Krystallisation durch Beschleunigung der Abkühlung aus dem Schmelzfluß zum glasig amorphen Zustande ist bisher auch bei schroffster Abschreckung bei keinem metallischen Stoff, weder reinem Metall noch Legierung, gelungen. Die gebildeten Krystalle sind im allgemeinen aber so klein, daß zu ihrer Feststellung das Mikroskop zu Hilfe gezogen werden muß. Das Wesen der mikroskopischen Gefügeuntersuchung besteht darin, daß auf einer auf Hochglanz polierten ebenen Schliffläche mit Hilfe eines geeigneten Ätzmittels der Aufbau des Metalles aus vielen krystallographisch einheitlichen Körnern (Krystalliten) sichtbar gemacht wird.

Mit der gegen die Schliffläche wechselnden krystallographischen Orientierung der einzelnen Krystallite ist der Ätzangriff derselben ein verschiedener, so daß sie sich im Ätzbild durch verschieden starke Dunkelfärbung unterscheiden (Fig. 1). Die Auflösung von Krystallen erfolgt unter Bildung von Ätzgrübchen bestimmter krystallographischer Orientierung und Ausbildungsform. Dieser Vorgang ist seit langem Gegenstand eingehender Untersuchungen der Krystallographen und Mineralogen. Deren Erfahrungen und Kenntnisse galt es, für die Metallforschung nutzbar zu machen. Nachdem die Gesetzmäßigkeiten der Reflexion eines auf den geätzten Metallschliff

schräg auffallenden Lichtstrahlenbündels in ihrem ursächlichen Zusammenhang mit der Art der Ätzgrübchen und damit mit der krystallographischen Orientierung der einzelnen Krystallkörner zur Schlifffläche erkannt worden sind, ist ein Untersuchungsverfahren gegeben, um die gegenseitige Anordnung der Krystallite in einem Metallstück zu erkennen. Diese ist bei einer aus dem Schmelzfluß erstarrten Probe in hohem Maße von den Erstarrungsbedingungen abhängig; Kernzahl und Krystallisationsgeschwindigkeit, die an leicht unterkühlbaren, nicht metallischen Stoffen in ihrer Temperaturabhängigkeit eingehend studiert worden sind, und die Bedingungen des Wärmeabflusses aus der Schmelze bestimmen auch bei den Metallen den Krystallisationsverlauf und damit den Gefügeaufbau im erstarrten Zustande.

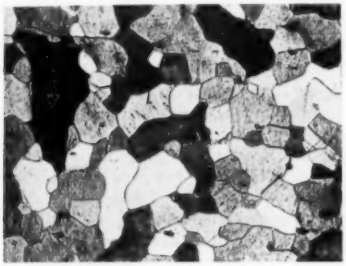


Fig. 1. Gefügebild von reinem Eisen (Krystallflächenätzung).

Die bei der Weiterverarbeitung des gegossenen Metalles erfolgende thermische und mechanische Behandlung ist von großem Einfluß auf die Gefügeausbildung. Eng verknüpft mit deren Unterschieden sind zum Teil weitgehende Änderungen der Gebrauchseigenschaften des Metalles. Als ein Beispiel sei angeführt, daß durch eine Glühbehandlung bei etwa 1200° (Überhitzung; Fig. 2 und 3), in einem normal gewalzten, feinkörnigen weichen Flußeisen eine sehr bedeutende Steigerung der Korngröße hervorgerufen wird. Diese hat eine solche Abnahme der Zähigkeit zur Folge, daß eine gekerbte Probe bei einer Schlagbeanspru-

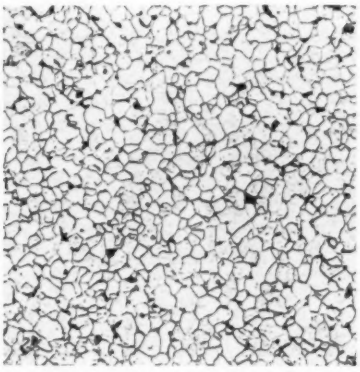


Fig. 2. Gewalzter normal feinkörniger Stahl.

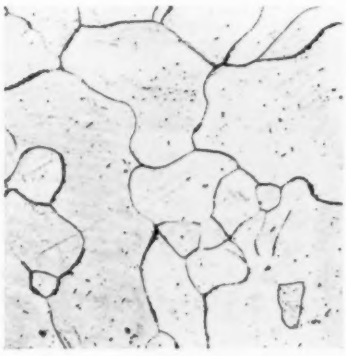


Fig. 3. Durch Überhitzung grobkörnig gemachter Stahl.

Fig. 4. Kerbschlagprobe von gewalztem feinkörnigem Stahl.

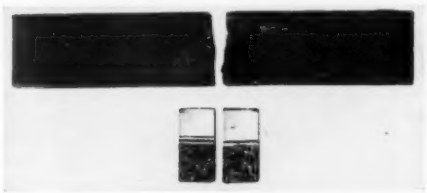


Fig. 5. Kerbschlagprobe und Bruchausbildung von überhitztem Stahl.

Fig. 2—5. Gefügebilder und Bruchausbildung sehr weichen Stahles (Weicheisen).

chung ohne nennenswerte Formänderung spröde in 2 Teile mit grobkrystallinen Bruchflächen auseinander bricht (Fig. 5), während das Material im normalen Walzzustande eine weitgehende Biegung ohne jeden Anriß oder mit nur mäßiger Rißbildung im Kerbgrunde erträgt, also alle Kennzeichen großer Zähigkeit aufweist (Fig. 4). Die Erforschung dieser Zusammenhänge zwischen der Gefügeausbildung und den Eigenschaften, für die sich noch zahlreiche weitere Beispiele anführen ließen, zählt zu den wichtigsten und praktisch bedeutsamsten Aufgaben der Metallforschung.

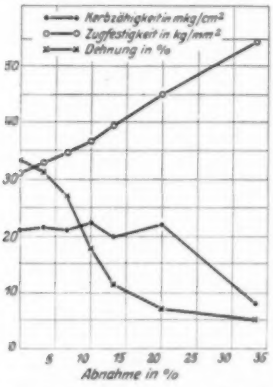


Fig. 6. Eigenschaften von kaltgewalztem Flußeisen.

Ein Gebiet, in dem während der letzten Jahre eine besonders lebhafte und fruchtbare Mitwirkung der physikalischen Forschung und Nutzbarmachung der Erkenntnisse der physikalischen Krystallographie zur Lösung der Probleme der Metallkunde eingesetzt hat, ist die Erforschung der plastischen Formänderungen der Metalle. Der technische Vorgang, von dem diese Untersuchungen ihren Ausgang genommen haben und zu dessen Lösung sie einen Beitrag liefern sollen, ist die mechanische Formgebung der Metalle, wie sie beim Walzen, Ziehen, Pressen, Schmieden usw. erfolgt. Will man diese beherrschen, so ist eine genaue Kenntnis der bei der plastischen Verformung eintretenden Vorgänge und der damit verbundenen Eigenschaftsänderungen des Werkstoffes erforderlich. Die metallischen Werkstoffe sind dadurch ausgezeichnet, daß sie bei plastischen Formänderungen starke Eigenschaftsänderungen, besonders der mechanischen Eigenschaften erleiden, sofern die Verformung bei genügend tiefer Temperatur erfolgt. Festigkeit und Härte steigen angenähert proportional dem Bearbeitungsmaß an, es tritt „Kalthärtung" ein; dabei erfährt die Formänderungsfähigkeit eine starke Abnahme (Fig. 6). Parallel diesen Eigenschaftsänderungen gehen tiefgreifende Änderungen des Gefügeauf-

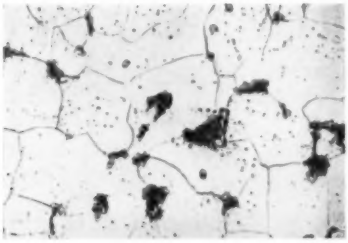


Fig. 7. 12 mm Dicke, 0 v. H. Querschnittverminderung.

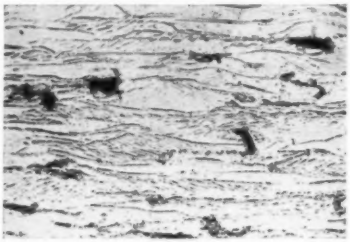


Fig. 9. 3 mm Dicke, 75 v. H. Querschnittverminderung.

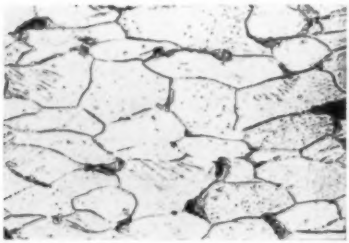


Fig. 8. 9 mm Dicke, 25 v. H. Querschnittverminderung.

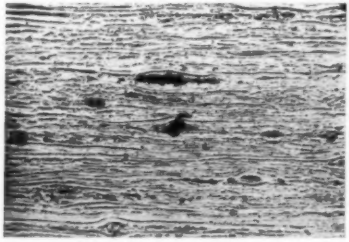


Fig. 10. 0,5 mm Dicke, 96 v. H. Querschnittverminderung.

Fig. 7—10. Gefüge von kaltgewalztem Flußeisen.

baues. Die mit steigenden Graden der Bearbeitung immer stärker werdende Streckung der Krystallkörner in der Bearbeitungsrichtung (Fig. 7—10), die nach mikroskopischem und röntgenographischem Befund mit einer krystallographischen Gleichrichtung der einzelnen Krystallite verknüpft ist, ist aber nur bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen beständig. Bei Erwärmung über eine Temperatur, deren Höhe von der Art des Metalles und dem Grade der vorausgegangenen Kaltreckung abhängig ist, tritt unter mehr oder weniger vollständiger Wiederkehr der ursprünglichen Festigkeitseigenschaften eine Neubildung des polygonalen Gefüges ein; das Metall „rekrystallisiert". Die Eigenschaften sind hiernach offensichtlich mit innerkrystallinen Veränderungen verknüpft; für die Forschung war damit die Aufgabe vorgegeben, den Mechanismus dieser Vorgänge aufzuklären. Die Unübersichtlichkeit der Erscheinungen im vielkrystallinen Haufwerk des technischen Metalles infolge der gegenseitigen Störungen der Vorgänge in den einzelnen benachbarten Krystalliten veranlaßten ein sorgfältiges Studium an Einkrystallproben, die man nach verschiedenen Verfahren zum Teil in recht beträchtlichen Abmessungen herzustellen gelernt hat. Dieser Weg bot zugleich den Vorteil, daß man die bereits bekannten Gesetze der Verschiebungen in Krystallen, die in der Krystallographie schon sorgfältig entwickelt waren, auf diese Vorgänge übertragen konnte. Wir dürfen auf Grund dieser Untersuchungen die Deformationsvorgänge und die dadurch bedingten Änderungen der mechanischen Eigenschaften in metallischen Einkrystallen heute als im wesentlichen geklärt ansprechen. Damit ist gleichzeitig der Weg in umgekehrter Richtung zurück zum vielkrystallinen Haufwerk vorbereitet, wie es im technischen Metall fast ausnahmslos vorliegt. Zu neuen und wertvollen Erkenntnissen hat dabei die bereits erwähnte Anwendung röntgenographischer Untersuchungsverfahren geführt, mit deren Hilfe die Erhaltung des Raumgitters auch bei den stärksten Verformungen unter Drehung der Raumgitterelemente in ganz bestimmte, durch die Symmetrieverhältnisse des Raumgitters bedingte Lagen zu den Hauptverformungsrichtungen erkannt worden ist (Fig. 11 und 12). Dem eingehenden Studium dieser Deformationsstrukturen verdanken wir es, daß wir heute auch die schwierig zu übersehenden Vorgänge im Krystallitenhaufwerk schon weitgehend zu deuten vermögen. Es sei aber darauf hingewiesen, daß mit der Klärung der Kaltverfestigung alle mit der Kaltbearbeitung der Metalle zusammenhängenden Fragen noch nicht als gelöst zu betrachten sind, daß vielmehr die Fragen der Änderung der elektrischen, magnetischen und optischen Eigenschaften sowie des elektrochemischen und thermoelektrischen Potentials noch als ungelöst gelten müssen.

Erfolgt die Verformung oberhalb der Rekrystallisationstemperatur, wie es für Kupfer und Eisen beim Warmwalzen, -pressen oder -schmieden der Fall ist, — bei einigen Metallen, z. B. Blei und Zinn liegt die Rekrystallisationstemperatur unter Raumtemperatur —, so fallen die soeben als Kennzeichen der Kaltverformung behandelten Erscheinungen fort. Das Metall ist vollkommen plastisch und verhält sich ähnlich einer viskosen Flüssigkeit. Bei dieser geänderten Fragestellung drängt sich auch eine andere wissenschaftliche Behandlung des Problems auf. Ansätze, die in ihren Grundlagen der Hydrodynamik entlehnt sind, versprechen eine erfolgreiche Bearbeitung. So sehen wir, daß nur eine innige Mitarbeit der physikalischen Forschung Aussicht auf eine wissenschaftliche Lösung des technisch so außerordentlich bedeutungsvollen Problems der mechanischen Metallverarbeitung verspricht.

Dem Studium der Kaltverformung der Metalle und der dabei auftretenden Festigkeitsänderungen

Fig. 11. Geglüht.

Fig. 12. Kalt gezogen.

Fig. 11 und 12. DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen von Eisen.

ist neben den theoretischen Aufschlüssen über den Feinbau und den damit gewonnenen Grundlagen für eine Mechanik der weiterverarbeitenden Prozesse noch eine besondere Bedeutung beizumessen, weil bei der mechanischen Werkstoffprüfung, wie sie in der Technik üblich ist, fast ausnahmslos Eigenschaftswerte des Metalles im Zustande hoher plastischer Verformung bestimmt werden. Diese Größen, z. B. die Zugfestigkeit, die Härte, die Kerbzähigkeit, entbehren zum großen Teil einer exakten physikalischen Begriffsbestimmung. Die Metallforschung muß danach streben, an die Stelle dieser komplexen und unbefriedigend definierten Eigenschaften zur Kennzeichnung der metallischen Werkstoffe Materialkonstanten im eigentlichen Sinne treten zu lassen. Hier ist noch ein sehr weiter Weg zurückzulegen und die besonders in den letzten Jahren verschiedentlich gemachten Ansätze, die technischen Prüfverfahren sorgfältig zu analysieren, können nur als ein erster Schritt auf dem Wege gelten, das Verhalten und die Eigenschaften der Werkstoffe auf fundamentale Werkstoffgrößen zurückzuführen. Vielleicht stehen der

Erreichung dieses Zieles überhaupt unüberwindliche Hindernisse entgegen, vermag man doch die im Versuch ermittelte technische Kohäsion mit der aus der Oberflächenenergie in der Bruchfläche um Zehnerpotenzen höher berechneten molekularen Kohäsion nur unter besonderen Annahmen in Einklang zu bringen.

Ehe die Brücke von den Eigenschaftswerten, die im normalen technologischen Prüfgang bestimmt werden, zu physikalisch klar definierten Werten nicht geschlagen ist, wird die Metallforschung nicht umhin können, sich jener mangelhaft definierten Eigenschaften, z. B. der Zugfestigkeit, wegen ihrer einfachen Bestimmungsweise und ihrer allgemeinen Verwendung als Gütevergleichsmaßstab nach wie vor zu bedienen, wenn es sich z. B. darum handelt, das Verhalten des Werkstoffes in Abhängigkeit von irgendwelchen

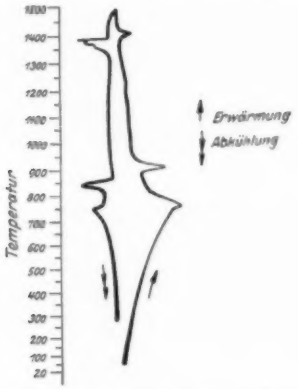


Fig. 13. Temperaturdifferenzkurve (ROBERTS-AUSTEN) Elektrolyteisen.

äußeren (Versuchstemperatur, Versuchsgeschwindigkeit) oder inneren Veränderungen (chemische Zusammensetzung, Gefügeaufbau, Korngröße) zu verfolgen. Vergessen werden darf nur nie, daß die Zugfestigkeit von einer ganzen Reihe im einzelnen heute noch nicht klar erkannten fundamentalen Werkstoffkonstanten abhängig sein wird. Durch die Überdeckung der Veränderungen der einzelnen grundlegenden Eigenschaften mit den in der Versuchsreihe wechselnden Bedingungen kann sich ein recht verwickeltes und schwer zu deutendes Bild ergeben.

Die Erforschung der Konstitution der *Metallegierungen* hat ihren Ausgang von der Ermittelung der chemischen Zusammensetzung genommen. Die Auffassungen über deren Aufbau waren bis vor wenigen Jahrzehnten recht verschwommen und gingen zum Teil weit auseinander. Sobald man aber erkannte, das die Legierungen keineswegs homogene Mischungen der an ihrem Aufbau beteiligten Elemente sind, daß dieselben vielmehr meist ein Gemenge verschiedener, zum Teil deutlich krystalliner Bestandteile darstellen, setzten Versuche einer näheren Bestimmung derselben und zwar zunächst auf rein chemischer Grundlage ein. Ausgehend von der verschiedenen Lösungsgeschwindigkeit der einzelnen Bestandteile der Legierung in chemischen Agenzien, entwickelte sich die „Rückstandsanalyse", die aber wegen der unvollkommenen Isolierung der einzelnen Teile zu manchen Irrtümern Anlaß gegeben hat.

Neue Wege der Konstitutionserforschung der Legierungen wurden erschlossen, als die physikalische Chemie beim Studium der Salzhydrate Verfahren zur Festlegung der Gleichgewichtstemperaturen zwischen krystallisiertem Salz und gesättigter Lösung entwickelte und daraus auf dem gesicherten Boden der Thermodynamik die Gesetze des heterogenen Gleichgewichtes für Zwei- und Mehr-

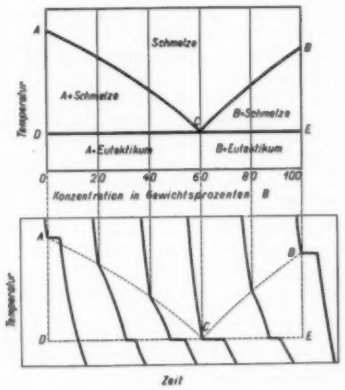


Fig. 14. Binäres Zustandsdiagramm.

stoffsysteme abgeleitet hatte. Diese galt es auf die Untersuchung der Metallegierungen zu übertragen und zur Erforschung des gegenseitigen Verhaltens der Legierungskomponenten zu verwerten. Die auf den Erwärmungs- und Abkühlungskurven der metallischen Schmelzen auftretenden thermischen Effekte (Fig. 13), die jeweils bestimmten Zustandsänderungen in der betreffenden Legierung entsprechen, ordnen sich zu den Gleichgewichtslinien des Legierungssystems im Konzentrations-Temperaturdiagramm zusammen (Fig. 14). Aus diesen Zustandsdiagrammen können nicht nur für jede einzelne Mischung der Komponenten die Veränderungen abgelesen werden, denen sie bei der Abkühlung aus der Schmelze unterliegt, sondern es kann daraus auch entnommen werden, aus welchen Krystallarten die völlig erstarrte Legierung aufgebaut ist und bei welchen Temperaturen und in welcher Weise sich diese Krystallarten gebildet haben.

Hand in Hand mit dieser „thermischen Analyse" läuft die mikroskopische Gefügeuntersuchung.

Durch die Vereinigung dieser beiden Untersuchungsverfahren ist für eine sehr große Reihe von binären und zum Teil auch ternären und quaternären Legierungen eine befriedigende und widerspruchsfreie Deutung der Konstitution gelungen. In den letzten Jahren sind in einigen Fällen auch röntgenanalytische Verfahren der Konstitutionsforschung von Legierungen dienstbar gemacht worden. Diese gestatten zuverlässig die verschiedenen in einer Legierungsreihe auftretenden krystallisierten Bestandteile zu kennzeichnen und vermögen so in schwierigen Fällen wertvolle Beiträge zur Festlegung der Zustandsdiagramme zu geben.

In zahlreichen und zwar gerade in technisch besonders wichtigen Fällen erleidet der Gefügeaufbau des völlig erstarrten Metalles nachträglich einschneidende Wandlungen. Die Erforschung dieser Reaktionen im festen Zustande gehört zu den reizvollsten und fruchtbarsten Aufgaben der Metallforschung. Seit mehr als 100 Jahren ist der

Fig. 15. α-(β-, δ-)Eisen.

Fig. 16. γ-Eisen.

Fig. 15 und 16. Röntgenbeugungsbilder, aufgenommen nach dem DEBYE-SCHERRER-Verfahren.

Polymorphismus, das Auftreten eines Stoffes in mehreren Krystallarten, dem Krystallographen als weit verbreitete Erscheinung bekannt geworden. Auch bei einer Reihe von Metallen erfolgen bei bestimmten Temperaturen polymorphe Umwandlungen, bei denen eine Umkrystallisation stattfindet. Vielfach sind dieselben mit tiefgreifenden Änderungen der Eigenschaften verbunden. Ob dabei lediglich ein Wechsel der Atomanordnung im Raumgitter, eine Atomumlagerung, wie sie die Röntgenanalyse erweist (Fig. 15 und 16), erfolgt, oder ob auch der Atombau eine Änderung erfährt, eine Atomumformung stattfindet, muß die weitere Untersuchung lehren. In der Umwandlung von weißem zu grauem Zinn liegt ein Fall der polymorphen Umwandlung eines reinen Metalles vor, dessen praktische Wichtigkeit daraus hervorgeht, daß infolge der dabei eintretenden Volumenänderung eine vollständige Zerstörung zinnerner Gegenstände erfolgen kann (Zinnpest; Fig. 17). Die polymorphe Umwandlung von technisch größter Bedeutung liegt aber ohne Zweifel beim Eisen vor. Dessen polymorphe Formen unterscheiden sich in ihrem Lösungsvermögen für Kohlenstoff: während der oberhalb 900° stabile kubisch-flächenzentrierte γ-Eisenkrystall bis zu 1,7% Kohlenstoff zu lösen vermag, besitzt das raumzentrierte α-Eisen kein Lösungsvermögen für Kohlenstoff. Bei der Abkühlung des kohlenstoffhaltigen Eisens, des Stahles, scheidet sich daher bei der γ/α-Umwandlung der gelöste Kohlenstoff aus, und zwar als Carbid in Form von Zementit. Auf diesen Entmischungserscheinungen, richtiger gesprochen, auf deren mehr oder weniger vollständiger Unterdrückung durch schnelle Abkühlung, beruht das Härtungsvermögen des Stahles, dem derselbe in erster Linie seine überragende technische Bedeutung verdankt.

Fig. 17. Zerstörungen an einer alten Zinnmünze (Zinnpest).

Erst die Klärung der Konstitution der Legierungen, wie sie auf Grund der gewonnenen Zustandsdiagramme möglich ist, hat die Voraussetzungen für eine planmäßige Untersuchung der physikalischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung geschaffen. Dabei haben sich wichtige, allgemein gültige Gesetze ergeben. So ändern sich in binären Legierungsreihen, die aus 2 Krystallarten aufgebaut sind, die Eigenschaften linear mit der Zusammensetzung, während in homogenen Mischkrystallreihen die Änderung stets nach einer Kurve, einer Kettenlinie, erfolgt (Fig. 18). Dabei bedingen in der Regel die ersten kleinen Zusätze zum reinen Metall oder zu einer Verbindung besonders starke Änderungen. Die Bedeutung des möglichst hohen Reinheitsgrades des Kupfers und des Aluminiums für die elektrische Leitfähigkeit und damit für die Verwendung zu elektrischen Kabeln usw., ist dadurch ohne weiteres klar.

Als ein Beispiel von großer wirtschaftlicher Bedeutung, das andererseits den Vorteil zweckmäßiger

Legierung klar erkennen läßt, sei auf die Verwendung des „legierten Bleches" mit einem Siliciumgehalt von etwa 4% als Ersatz für die bis zum Anfang des Jahrhunderts ausschließlich verwandten unlegierten Flußeisenbleche für die Zwecke des Transformatoren- und Dynamobaues verwiesen, wodurch eine sehr starke Erniedrigung der Wattverluste in den Eisenkernen erreicht wird.

Diese wenigen Angaben über die zuweilen äußerst tief greifenden Änderungen in den Eigenschaften der reinen Metalle durch Legierungszusätze und die damit gegebenen Möglichkeiten zur Erreichung bestimmter technisch besonders wertvoller Eigenschaften dürften hinreichen, um deren grundlegende Bedeutung für die Entwicklung der Legierungskunst und damit der ganzen Metallindustrie hervortreten zu lassen.

Schließlich sei noch eine Aufgabengruppe genannt, die in ihrer technischen und wirtschaftlichen

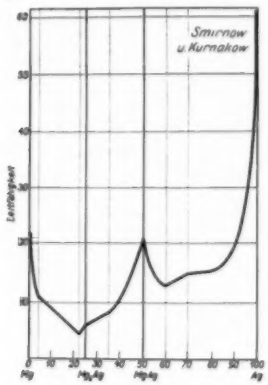


Fig. 18. Elektrisches Leitvermögen von Silber-Magnesium-Legierungen.

Tragweite in allererster Reihe steht, die Korrosionsverhütung. Wenn wir bedenken, welche ungeheueren Mengen an Eisen und Stahl, in jüngerer Zeit auch an Aluminiumerzeugnissen infolge von korridierenden Einflüssen der verschiedenartigen flüssigen oder gasförmigen Agentien, mit denen sie im praktischen Betriebe in Berührung kommen, unbrauchbar werden, so bedarf es keiner ausdrücklichen Erläuterungen, um die Verhütung bzw. Herabminderung dieser Verluste durch Schaffung korrosionsbeständiger Legierungen bzw. durch Verbesserung des Schutzes des Metalles gegen die angreifenden Wirkungen als eine dringliche Aufgabe der Metallforschung zu kennzeichnen. Große Aufgaben harren hier noch der Lösung, die nur in enger Zusammenarbeit des Metallfachmannes mit dem Elektrochemiker gelöst werden können. Das Ziel muß sein, den Auflösungsvorgang des Metalles durch Messung der Lösungsgeschwindigkeit und des elektrochemischen Potentiales exakt zu kennzeichnen und den Einfluß der Art, der Konzentration und der Temperatur des angreifenden Agens auf der einen Seite und der Zusammensetzung und des Gefügeaufbaues des Metalles infolge verschiedenartiger thermischer und mechanischer Vorbehandlung auf der anderen Seite klarzustellen.

Haben sich die bisherigen Ausführungen auf Fragen der wissenschaftlichen Metallkunde, auf die Erforschung der Eigenschaften und der Verarbeitungsvorgänge des metallischen Werkstoffes bezogen, so sollen nunmehr noch einige Fragen der Metallerzeugungsprozesse gestreift werden, um zu kennzeichnen, daß auch auf diesem nicht minder bedeutsamen Gebiete der wissenschaftlichen Metallforschung eine innige Verknüpfung der Probleme der metallurgischen Chemie mit denen der physikalischen Chemie und teilweise auch der Physik vorliegt.

Die metallurgischen Vorgänge, die sich bei den heute gebräuchlichen Erzeugungsverfahren der Metalle, z. B. bei der Roheisengewinnung im Hochofen und den verschiedenen Frischverfahren zur Stahlerzeugung, abspielen, sind außerordentlich verwickelt. Stets überdecken sich dabei eine Reihe von Reaktionen, die in ihrem Ablauf nicht nur von den äußeren Arbeitsbedingungen abhängig sind, sondern sich auch in ihrem Verlauf gegenseitig beeinflussen. Bei dieser Unübersichtlichkeit des Gesamtvorganges ist es klar, daß der Weg der planmäßigen wissenschaftlichen Erforschung der technischen Metallgewinnungsverfahren nur über das Studium der einzelnen Grundreaktionen führen kann. Bei diesen Reaktionen handelt es sich durchweg um umkehrbare Vorgänge, die zu chemischen Gleichgewichten führen. Erst nachdem die physikalische Chemie in den letzten Jahrzehnten die chemische Gleichgewichtslehre zur Entwickelung gebracht hatte, war der Weg zu einer gründlichen und planmäßigen experimentellen Durchforschung und einer widerspruchsfreien Deutung der Versuchsergebnisse geebnet.

Liegen auch bereits eine ganze Reihe wertvoller Ergebnisse in dieser Richtung vor, so sind wir doch noch sehr weit entfernt, die Gesamtheit der metallurgischen Prozesse zur Erzeugung der metallischen Werkstoffe aus den in der Natur gegebenen Rohstoffen in ihrer Abhängigkeit von allen in Frage kommenden Faktoren zu übersehen. Aber erst eine gründliche Kenntnis der metallurgischen Chemie wird uns in den Stand setzen, für die Metallgewinnung mit Bestimmtheit den Weg angeben zu können, auf dem bei größter Wirtschaftlichkeit ein Höchstmaß an Reinheit und Güte des Erzeugnisses erzielt werden kann. Bei der Bedeutung dieser Aufgabe ist es eine gebieterische Notwendigkeit, daß alle Hilfsmittel der Forschung der Aufklärung dieser Prozesse nutzbar gemacht werden. Daß in diesem Rahmen neben der Chemie und der physikalischen Chemie auch der physikalischen Forschung besonders wichtige Aufgaben harren, soll kurz skizziert werden.

Für bestimmte äußere Bedingungen, Druck

und Temperatur, wird das Gleichgewicht, dem eine chemische Umsetzung zustrebt, geregelt durch die Konstante des Massenwirkungsgesetzes, die sich als Quotient der Produkte der molekularen Konzentration der bei der Reaktion verschwindenden und entstehenden Molekülarten berechnet. Die physikalische Chemie hat aber aufbauend auf den Hauptsätzen der Thermodynamik auch die Gesetze der Verschiebung des Gleichgewichtes mit der Temperatur, d. h. der Temperaturabhängigkeit der Massenwirkungskonstanten entwickelt. Bestimmend für deren Änderung mit der Temperatur ist die Größe der bei der Reaktion auftretenden Wärmetönung. Für die Temperaturabhängigkeit der Reaktionswärme ist nun, wiederum auf der Grundlage der allgemeinen Thermodynamik die Gesetzmäßigkeit abgeleitet worden, daß dieselbe bestimmt wird durch die Molekularwärme der an der Umsetzung teilnehmenden Stoffe; sie ist proportional deren Differenz für die verschwindenden und sich bildenden Molekülarten bei der Reaktionstemperatur. Die Kenntnis der Reaktionswärme und des Temperaturverlaufes der spezifischen Wärme der an der Reaktion beteiligten Stoffe ist also erforderlich, um die Massenwirkungskonstanten in ihrer Temperaturabhängigkeit festzulegen. Somit ist das Studium der metallurgischen Reaktion auf die Bestimmung von Reaktionswärmen und spezifischen Wärmen zurückgeführt. Noch sind wir weit entfernt, auf diesem Wege ein Gesamtbild der metallurgischen Vorgänge entwerfen zu können, da die genannten physikalisch-thermischen Daten auch für die einfachsten metallurgischen Grundreaktionen bisher nur sehr unvollständig und zum Teil auch noch nicht mit ausreichender Genauigkeit bestimmt worden sind. Hier bietet sich der experimentellen physikalischen Forschung noch ein weites Feld, dessen Bearbeitung für die theoretische Behandlung der metallurgischen Chemie eine notwendige Vorbedingung ist.

Es soll hier aber nicht unterlassen werden, auf die Schwierigkeiten hinzuweisen, die sich der theoretischen Behandlung der technisch-metallurgischen Prozesse dadurch entgegenstellen, daß in zahlreichen Fällen die Bedingungen für die Einstellung des chemischen Gleichgewichtes sehr ungünstig sind, besonders in den Fällen, in denen sich die Umsetzungen zwischen mehreren Phasen, z. B. zwischen Gasphase und Metallbad oder zwischen letzterem und der darauf befindlichen Schlackenschicht abspielen.

Die im vorstehenden angeführten Beispiele sollen genügen, um die engen Beziehungen zwischen den Problemen der wissenschaftlichen Metallforschung und anderen Gebieten der Naturwissenschaft deutlich zu belegen. Chemie und Physik, in besonders starkem Maße die physikalische Chemie, dazu die physikalische Krystallographie sind die Wissensgebiete, aus denen die Metallforschung in erster Linie ihre Anregungen und ihre Hilfsmittel zieht. In ihrer Bedeutung für die Gütesteigerung der Erzeugnisse und für die vorteilhafteste Führung der Erzeugungs- und Verarbeitungsgänge stellt sie ein Anwendungsgebiet der Ergebnisse aus jenen Forschungsgebieten von ganz besonderer wirtschaftlicher Tragweite dar. Die ausdrücklich zur Mitwirkung berufenen metall- und eisenhüttenmännischen Hochschulinstitute, Forschungsinstitute und Werksversuchsanstalten reichen nicht aus, das große und vielseitige Arbeitsfeld mit ausreichender Gründlichkeit und Vollständigkeit zu beackern. Möge die wissenschaftliche Metallforschung, die sich bereits heute infolge des in ihren vielseitigen Problemen liegenden Reizes der Mitarbeit zahlreicher Forscher aus den genannten Wissensgebieten erfreut, dieser Förderung in noch weitergehendem Maße teilhaftig werden, indem in immer größeren Kreisen die Notwendigkeit erkannt wird, die metallerzeugende und -verarbeitende Industrie, als einen der wichtigsten Zweige unserer nationalen Wirtschaft in ihrem schweren Wettkampfe gegen eine mit allen Hilfsmitteln technischer und wissenschaftlicher Art ausgestattete Konkurrenz des Auslandes zu stärken und ihr unter voller Ausnutzung der Quellen deutschen Wissens und Forschens eine führende Stellung zu sichern!

Neuere Arbeiten über die Streuung der α-Strahlen und den Aufbau der Atomkerne.

Zusammenfassender Bericht.

Von LISE MEITNER, Berlin-Dahlem.

Nach der modernen Atomtheorie besteht jedes Atom aus dem positiv geladenen Atomkern, der in sehr kleinen Dimensionen (Durchmesser in der Größenordnung von 1 Billionstel = 10^{-12} cm) fast die gesamte Masse des Atoms trägt, und dessen positive Ladung Z die Ordnungszahl des betreffenden Elements im periodischen System angibt. Um den Kern sind in verschiedenen Bahnen ebensoviele Elektronen angeordnet als der Kern freie positive Ladungen besitzt, und der größte Radius dieser Bahnen entspricht der gaskinetischen Größe der Atome von 10^{-7} bis 10^{-8} cm. Der Kern selbst ist ein sehr kompliziertes Gebilde aus Wasserstoffkernen und Elektronen. Da jedem Wasserstoffkern die Masse 1 und die positive Ladung 1 zukommt, so ist die Anzahl der vorhandenen Wasserstoffkerne oder Protonen gleich dem Atomgewicht A des betreffenden Atoms. Wären keine (negativen) Elektronen im Kern eingebaut, so würde auch die Ordnungszahl immer gleich dem Atomgewicht sein, so aber bestimmt die Anzahl der im Kern gebundenen Elektronen die Differenz zwischen Atomgewicht und Kernladung $A-Z$. Z. B. besitzt Gold, das das

Atomgewicht 197 und die Ordnungszahl 79 hat, einen Kern, der sich aus 197 Wasserstoffkernen und 197 − 79 = 118 Elektronen aufbaut.

Man muß streng unterscheiden zwischen den äußeren Elektronen, die sich um den Kern bewegen, und den im Kern gebundenen Kernelektronen. Alle chemischen und die meisten physikalischen Erscheinungen spielen sich nur in der äußeren Elektronenhülle ab, während z. B. die radioaktiven Zerfallserscheinungen Kernprozesse sind. Die den Kern aufbauenden positiven und negativen Elementarteilchen erzeugen natürlich im Kern und in der Umgebung des Kerns starke Kraftfelder, und wenn es gelingt, Prozesse, die sich innerhalb dieser Kraftfelder abspielen, zu untersuchen, so kann man dadurch der schwierigen Frage nach dem Aufbau der Atomkerne etwas näher kommen. Solche innerhalb der Kernfelder verlaufenden Vorgänge kennt man nun tatsächlich in der Ablenkung der α-Strahlen oder richtiger α-Teilchen beim Zusammenstoß mit Atomkernen. Die α-Strahlen sind ja nichts anderes als schnell

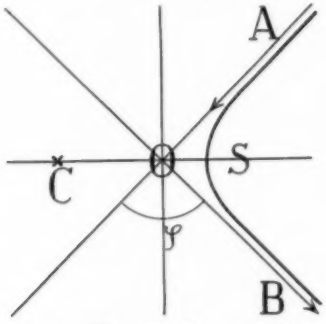


Fig. 1. Ablenkung der α-Strahlen.

bewegte Heliumkerne. Wenn sie durch Materie hindurchlaufen, werden sie im allgemeinen nur mit den äußeren Elektronen der Atome zusammenstoßen und dabei nur Geschwindigkeitsverluste, aber keinerlei merkbare Richtungsänderung erfahren, so daß sie ganz geradlinige Bahnen aufweisen. In ganz seltenen Fällen können sie aber durch die äußere Elektronenhülle hindurch an den Atomkern herankommen, und wegen der starken vom Atomkern ausgeübten Kräfte werden sie nun aus ihrer Bahn herausgeworfen und erfahren eine große Ablenkung aus ihrer ursprünglichen Bewegungsrichtung. Daß der Atomkern so starke Kräfte auszuüben vermag, ist einerseits durch die Größe seiner Masse und Ladung, andererseits durch die Kleinheit seiner Dimensionen bedingt. Das α-Teilchen selbst besitzt als Heliumkern die Masse 4 und die Ladung 2, und da alle Atomkerne eine resultierende positive Ladung haben, so wird das einem Atomkern sich nähernde α-Teilchen eine Abstoßung erleiden. Betrachten wir nun einmal den Fall, daß ein α-Teilchen gegen ein schweres Atom, etwa ein Goldatom anläuft, wobei der Einfachheit halber sowohl das α-Teilchen als das Goldatom als elastische Kugeln angenommen seien. Würden keinerlei elektrische Kräfte wirken, so würde das α-Teilchen beim Auftreffen auf das schwere Goldatom einfach wie ein gegen eine Wand geworfener Ball reflektiert werden.

Befindet sich in *C* das schwere Atom mit seinem bis *O* reichenden, undurchdringbaren Wirkungsbereich, und bewegt sich das α-Teilchen ursprünglich in der Richtung *AO*, so würde es nach dem Stoß das Atom in der Richtung *OB* verlassen. Wegen der abstoßenden elektrischen Kräfte bewegt es sich auf der Kurve mit dem Scheitel *S*, und die kleinste Entfernung, in die es an das gestoßene Atom herankommen kann, ist durch die Strecke *CS* gegeben. Die Form der Kurve, die das α-Teilchen beschreibt, hängt von der Art des zwischen α-Teilchen und Atomkern wirkenden Kraftgesetzes ab und ebenso wird dadurch bestimmt, wie häufig eine Ablenkung gerade um den Winkel φ erfolgt, d. h. welcher Bruchteil von einfallenden α-Strahlen um den Winkel φ aus seiner ursprünglichen Bahn abgelenkt wird. RUTHERFORD, der ja eben aus diesen von GEIGER beobachteten großen Ablenkungen der α-Strahlen zu der Aufstellung des modernen Atommodells gelangt war, hat auch die Theorie dieses Vorgangs entwickelt. Er ist von ganz einfachen Annahmen ausgegangen, die sich kurz folgendermaßen zusammenfassen lassen. Es sollen bei Zusammenstößen zwischen α-Teilchen und Atomkernen die Gesetze des elastischen Stoßes, also der Energiesatz und der Schwerpunktsatz gelten. Hat der getroffene Atomkern eine sehr viel größere Masse als das α-Teilchen, so wird er beim Zusammenstoß keine merkbare Energie übertragen bekommen, analog dem Fall, daß ein gegen eine Wand geworfener Ball an diese keine Energie abgibt. Stößt dagegen das α-Teilchen gegen den Kern eines leichten Atoms wie z. B. Sauerstoff oder Kohle, so wird dieser beim Stoß eine dem Energie- und Schwerpunktsatz entsprechende Geschwindigkeit und Energie erhalten. Ein solcher mit Geschwindigkeit begabter Sauerstoffkern übt dann dieselben ionisierenden Wirkungen aus wie ein α-Teilchen und ist daher auch nach denselben Methoden, also etwa mittels der Szintillationsmethode oder der WILSONschen Nebelmethode nachweisbar. Indem man die Geschwindigkeit mißt, die ein durch den Zusammenstoß mit einem α-Teilchen in Bewegung gesetzter Atomkern nach dem Stoß in bestimmter Richtung besitzt, hat man die Möglichkeit zu prüfen, ob die Erhaltungssätze gelten. Derartige Messungen sind auch verschiedentlich vor allem im Cambridger Laboratorium vorgenommen worden und haben ergeben, daß, solange bei diesen Zusammenstößen keine Zertrümmerung des getroffenen Atomkerns stattfindet, stets der Energie- und Impulssatz gewahrt sind.

Die zweite Annahme, die RUTHERFORD bei der theoretischen Behandlung dieses Stoßvor-

ganges zugrunde legte, ist folgende. Sowohl das α-Teilchen als der getroffene Atomkern werden als punktförmige Ladungen betrachtet, die sich nach dem COULOMBschen Gesetz abstoßen, d. h. ist $2e$ die Ladung des α-Teilchens, Ze die Ladung des getroffenen Atomkerns, r die Entfernung beider, so ist die zwischen ihnen wirkende abstoßende Kraft gleich $\frac{2Ze^2}{r^2}$. Wie schon erwähnt, kann man, sobald man das Kraftgesetz kennt, den Bruchteil der α-Teilchen berechnen, der beim Auftreffen von α-Strahlen auf eine bestimmte Substanz unter einem gegebenen Winkel abgelenkt wird. Durch Auszählung dieses Bruchteiles und Vergleich des beobachteten mit dem theoretisch berechneten Wert hat man also die Möglichkeit zu prüfen, ob das zugrunde gelegte Kraftgesetz wirklich für die Wechselwirkung zweier Atomkerne gilt. Nach dem COULOMBschen Gesetz ergibt sich, daß der Bruchteil der unter dem Winkel φ an einem *schweren* Element abgelenkten α-Teilchen proportional ist $\frac{4(Ze)^2e^2}{MV^2\sin^4\varphi}$, wenn Z wieder die Ordnungszahl des vom α-Teilchen getroffenen Atomkerns, e das elektrische Elementarquantum, M die Masse und V die Geschwindigkeit des α-Teilchens im Moment des Zusammenstoßes bedeutet. Die Theorie gestattet auch, die oben angegebene kleinste Stoßentfernung CS zu berechnen, sie ist durch den Ausdruck gegeben $CS = \frac{Ze^2}{MV^2}\left(1 + \frac{1}{\sin\varphi_1}\right)$. Ist die Masse des ablenkenden Atomkerns nicht sehr groß gegenüber der Masse M des α-Teilchens, so daß bei einem Zusammenstoß mit dem α-Teilchen der Atomkern eine merkbare Geschwindigkeit erhält, so treten an Stelle der hier angegebenen Formeln etwas kompliziertere. Die wesentlichen Folgerungen lassen sich aber schon aus diesen Formeln ablesen. Z. B. wenn ein α-Teilchen beim Zusammenstoß mit einem Atomkern der Ordnungszahl Z um den Winkel φ abgelenkt wird, wird die kleinste Entfernung, in die α-Teilchen und Atomkerne kommen, umso kleiner sein, je größer die Geschwindigkeit des α-Teilchens und je kleiner die Kernladungszahl des getroffenen Atoms ist. Ferner wird diese Entfernung umso kleiner, je größer der Ablenkungswinkel φ ist. D. h. ein langsames α-Teilchen wird durch den Atomkern eine bestimmte Ablenkung schon in größerer Entfernung erfahren als ein schnelleres, und andererseits wird ein Atomkern mit hoher Ordnungszahl auf ein α-Teilchen schon aus größerer Entfernung die gleiche ablenkende Wirkung ausüben, die ein Atomkern mit kleinerer Kernladung erst in größerer Nähe auszuüben vermag. Man kann leicht einsehen, daß die Stoßentfernung CS eine wichtige Rolle spielen muß für die Gültigkeit des bei der Wechselwirkung zwischen Atomkernen vorausgesetzten Kraftgesetzes. Denn ein aus mehreren positiven und negativen Elementarteilchen aufgebauter Kern kann offenbar nur so lange als Punktladung wirken, als die Entfernung, in der man die Wirkung untersucht, das ist aber gerade die Größe CS, groß ist gegen die Eigendimensionen des Kerns. Solange also das COULOMBsche Gesetz sich für die Ablenkung der α-Strahlen als gültig erweist, muß der Radius der *wirksamen* Kernladung kleiner sein als CS. Man kann also versuchen, durch Variation der die Größe CS beeinflussenden Faktoren, also durch Variieren des Ablenkungswinkels φ, der Anfangsgeschwindigkeit V des α-Teilchens und der Kernladung der streuenden Substanz Ze, eine Stoßentfernung CS zu erzielen, bei der das COULOMBsche Gesetz sich nicht mehr als gültig erweist. Diese Entfernung CS muß dann von der Größenordnung der Kerndimensionen sein, so daß man hierdurch ein Mittel hat, die Größe der Atomkerne abzuschätzen. Allerdings muß man dabei berücksichtigen, daß sich bei den hier in Rede stehenden Prozessen nur die freie positive Ladung des Kerns geltend macht, nicht aber die Gesamtheit der den Kern aufbauenden positiven Wasserstoffkerne und negativen Elektronen. Es könnte also beispielsweise der Fall sein, daß die freien positiven Teilchen mehr im Innern des Atomkerns liegen, und die Peripherie des Kerns von gegenseitig sich neutralisierenden positiven und negativen Teilchen gebildet wird. In diesem Fall könnte man durch die Ablenkungsversuche nur die Größe des von den freien positiven Ladungen eingenommenen Raumes erhalten, der Gesamtkern würde größer sein. Es wird sich im folgenden zeigen, daß die Beobachtungen tatsächlich für eine solche Konstitution des Kernes sprechen.

Die Versuche, die Gültigkeit des COULOMBschen Gesetzes für die Wechselwirkung von Atomkernen durch Auszählung der unter verschiedenen Winkeln an verschiedenen Substanzen gestreuten α-Strahlen zu prüfen, sind fast durchwegs von RUTHERFORD und seinen Schülern ausgeführt worden. Die früheste Bestätigung der oben angeführten Formel wurde von GEIGER und MARSDEN[1]) für die Streuung von α-Strahlen an Gold und Silber in einem Ablenkungsbereich zwischen $\varphi = 5°$ und $\varphi = 150°$ erbracht. Obwohl diese Versuche noch keine sehr hohe Genauigkeit erreichen konnten, waren sie doch die erste und wichtigste Begründung des RUTHERFORDschen Kernatommodells, das dann durch BOHR in so außerordentlich erfolgreicher Weise ausgebaut worden ist.

Eine sehr weitgehende Meßgenauigkeit erzielte dann CHADWICK[2]) bei seinen Streuungsmessungen an Kupfer, Silber und Platin. Da die Zahl der unter einem bestimmten Winkel φ gestreuten α-Strahlen, wie die obige Formel zeigt, von der Ordnungszahl Z, der streuenden Substanz abhängt, muß man durch Auszählung der abgelenkten a-Teilchen, wenn das COULOMBsche Gesetz gültig ist, die richtigen Werte für Z erhalten. CHADWICK fand

[1]) H. GEIGER und E. MARSDEN, Phil. Mag. **25**, 604. 1913.

[2]) J. CHADWICK, Phil. Mag. **40**, 734. 1920.

bei diesen Versuchen an Cu, Ag und Pt für diese Substanzen Z-Werte, die mit ihren tatsächlichen Ordnungszahlen 29, 47 und 78 innerhalb der Meßfehler, die knapp 2% betrugen, genau übereinstimmten. Allerdings benutzte CHADWICK bei diesen Untersuchungen nur kleine Ablenkungswinkel (bis zu 29°), also große Stoßentfernungen CS von etwa 10^{-11} cm, so daß seine Versuche die Gültigkeit des COULOMBschen Gesetzes zwar für diese Entfernungen der aufeinander einwirkenden Atomkerne beweisen, aber nichts über die Gültigkeitsgrenzen dieses Gesetzes aussagen.

Eine solche Gültigkeitsgrenze ergab sich aber, als CHADWICK und BIELER[1]) die Zusammenstöße der α-Strahlen mit Wasserstoffkernen untersuchten, indem sie α-Strahlen durch Wasserstoffverbindungen wie Paraffin hindurchlaufen ließen und jetzt die durch den Zusammenstoß in Bewegung gesetzten Wasserstoffkerne untersuchten. Da der Wasserstoffkern 4 mal leichter ist als das α-Teilchen (Heliumkern), so erhält er beim Zusammenstoß sehr beträchtliche Energie und übt also ebenso ionisierende Wirkungen aus wie das α-Teilchen selbst, ist also durch Szintilationszählungen nachweisbar. Jedem unter einem Winkel φ abgelenkten α-Strahl entspricht ein unter einem bestimmten Winkel ϑ abgelenkter Wasserstoffkern. Man kann also das Wechselwirkungsgesetz zwischen α-Teilchen und Wasserstoffkern auch durch Auszählung der unter einem bestimmten Winkel herausfliegenden Wasserstoffkerne prüfen. CHADWICK und BIELER haben, wie schon erwähnt, solche Untersuchungen ausgeführt und gefunden, daß für große Stoßentfernungen zwischen α- und H-Kern beide wie Punktladungen nach dem COULOMBschen Gesetz aufeinanderwirken. Werden aber α-Teilchen größerer Geschwindigkeit zu den Versuchen verwendet, so daß bei gleichem ablenkenden Winkel die Stoßentfernungen CS kleiner wurden, so machte sich mit abnehmenden CS eine immer stärker hervortretende Abweichung von den nach dem COULOMBschen Gesetz zu erwartenden Werten bemerkbar. Beispielsweise wurden für α-Strahlen von $2{,}02 \cdot 10^9$ cm/sek. Geschwindigkeit und einen Ablenkungswinkel von 30° 100 mal mehr H-Kerne beobachtet als nach der Theorie vorhanden sein sollten, während bei einer Geschwindigkeit von $1{,}43 \cdot 10^9$ cm/sek. der beobachtete Wert nur das Vierfache des theoretischen betrug und bei $0{,}5 \cdot 10^9$ cm/sek. der beobachtete und der theoretische Wert übereinstimmte. In diesen Untersuchungen findet der Zusammenstoß zwischen einem Heliumkern (α-Teilchen) und einem Wasserstoffkern statt und der Wasserstoffkern besitzt keine Struktur. Die Abweichungen vom COULOMBschen Gesetz müssen also hier durch den Heliumkern bedingt sein. Die Verff. schließen aus ihren Versuchen, daß der Heliumkern sich wie ein flaches elliptisches Scheibchen verhält mit den Achsen 4 und $8 \cdot 10^{-13}$ cm, und daß die den Heliumkern aufbauenden 4 Wasserstoffkerne und 2 Elektronen durch Kräfte zusammengehalten sein müssen, die nicht dem einfachen $\frac{1}{r^2}$ Gesetz entsprechen. Doch wird nichts Näheres darüber aus gesagt, welcher Art diese Kräfte sein sollen.

[1]) J. CHADWICK und E. S. BIELER, Phil. Mag. **42**, 923. 1921.

Eine Entscheidung über die Natur dieser in unmittelbarer Kernnähe wirkenden Kräfte wird in einer Arbeit von E. S. BIELER[1]) gesucht, die die Streuung der α-Strahlen an Aluminium und Magnesium behandelt. Wieder wird der beobachtete und der theoretische Wert der unter bestimmten Winkeln φ abgelenkten α-Teilchen bei verschiedenen Stoßentfernungen CS miteinander verglichen, wobei der Einfluß der Größe CS sowohl durch Beobachtung bei verschieden großen Ablenkungswinkeln φ als durch Variieren der Anfangsgeschwindigkeit V der α-Strahlen geprüft wird. Es zeigt sich auch hier, daß für kleine Werte von φ und V, also für große, Werte von CS Theorie und Beobachtung übereinstimmen, daß dagegen mit wachsenden φ und V, also abnehmenden Stoßentfernungen eine immer beträchtlichere Unstimmigkeit zwischen Theorie und Experiment bemerkbar wird und zwar in dem Sinn, daß die Zahl der beobachteten abgelenkten α-Teilchen immer mehr hinter der theoretisch zu erwartenden zurückbleibt. Der Verf. schließt daraus, daß bis zu einer bestimmten Minimalentfernung zwischen α-Teilchen und Aluminium- oder Magnesiumkern COULOMBsche Abstoßungskräfte wirken, daß aber bei noch größerer Annäherung ganz andere Kräfte auftreten. Daß mit großer Annäherung die Zahl der abgelenkten α-Teilchen immer kleiner wird, weist darauf hin, daß die neuauftretenden Zusatzkräfte Anziehungskräfte sind, und der Verf. errechnet, daß er seine Messungen am besten durch eine Anziehungskraft darstellen kann, die sich proportional mit $\frac{1}{r^4}$ ändert, wobei r den jeweiligen Stoßabstand darstellt. Das in der Umgebung eines Atomkernes herrschende Kraftfeld setzt sich danach aus der Wirkung einer mit $\frac{1}{r^4}$ proportionalen anziehenden und einer mit $\frac{1}{r^2}$ proportionalen abstoßenden Kraft zusammen und kann also dargestellt werden durch einen Ausdruck $-\frac{A}{r^4}+\frac{B}{r^2}$. Man sieht leicht ein, daß für kleine r die anziehende Kraft überwiegen muß, für große r praktisch nur die abstoßende Kraft wirksam ist, und daß es dazwischen einen Wert r_0 gibt, für den die beiden Kräfte einander gerade aufheben, die wirkende Kraft also Null ist. Da der Aluminiumkern aus 27 Wasserstoffkernen und 14 Elektronen aufgebaut ist, also 41 Elementarteilchen enthält, während das α-Teilchen nur aus 4 Wasserstoffkernen und 2 Elektronen besteht, kann man in erster An-

[1]) E. S. BIELER, Proc. of the roy. soc. of London, Ser. A, **105**, 434. 1924.

näherung das α-Teilchen als Punktladung betrachten und die zu der COULOMBschen Kraft hinzutretende anziehende Kraft lediglich von der Struktur des Aluminiumkerns herleiten. Von dieser Überlegung ausgehend, definiert BIELER die Größe r_0, in der sich die anziehende und die abstoßende Kraft gerade das Gleichgewicht halten, als Radius des Aluminiumkerns, und er berechnet ihn aus seinen Messungen zu $3{,}4 \cdot 10^{-12}$ cm. Jedenfalls ist also bei einer Stoßentfernung von $3{,}4 \cdot 10^{-12}$ cm die anziehende Kraft gleich der COULOMBschen, und in einer 10 mal größeren Entfernung (also $3{,}4 \cdot 10^{-12}$ cm) beträgt daher die anziehende Kraft nur mehr $\frac{1}{100}$ von der abstoßenden. So erklärt es sich, daß bei schwereren Elementen, bei denen für die größten beobachteten Ablenkungswinkel die Stoßentfernung zwischen Kern und α-Teilchen niemals kleiner als $3 \cdot 10^{-12}$ cm war, immer die Gültigkeit des COULOMBschen Gesetzes sich bestätigte.

Man wird sich nun naturgemäß die Frage stellen, woher diese in größerer Kernnähe auftretende anziehende Kraft stammt. Sie muß selbstverständlich mit der Struktur des Atomkerns zusammenhängen. BIELER vertritt die Ansicht, daß in der Nähe des Atomkernes nicht nur begreiflicherweise die Annahme, daß der Kern wie eine Punktladung wirkt, fallen gelassen werden muß, sondern daß auch prinzipiell das COULOMBsche Gesetz nicht mehr gelten kann und die hinzutretende anziehende Kraft das Auftreten ganz andersartiger Kräftewirkungen bedeutet. Demgegenüber hat H. PETTERSSON[1]) darauf hingewiesen, daß, wenn das positiv geladene a-Teilchen dem aus positiven und negativen Bestandteilen aufgebauten Aluminiumkern sehr nahe kommt, es die negativen Elektronen anziehen, die positiven Protonen abstoßen muß, d. h. es muß die in der allgemeinen Elektrizitätslehre wohl bekannte Erscheinung der elektrischen Influenz oder Polarisation des Atomkerns eintreten, wobei zu der COULOMBschen Kraft eine zusätzliche anziehende Polarisationskraft hinzukommt, die nach MAXWELL mit $\frac{1}{r^5}$ proportional ist. Nach dieser Auffassung behält das COULOMBsche Gesetz seine allgemeine Gültigkeit, sobald man nur die Einwirkung des positiven α-Teilchens auf die Ladungsverteilung im Atomkern berücksichtigt. Allerdings hat BIELER als Zusatzkraft eine mit $\frac{1}{r^4}$ proportionale gefunden, aber bei der großen Schwierigkeit der Messungen mußte die Frage offen bleiben, ob seine Messungen nicht auch mit der Proportionalität mit $\frac{1}{r^5}$ vereinbar wären, und die Frage war zunächst umso weniger zu entscheiden, als H. PETTERSSEN keine genaue Durchrechnung für eine $\frac{1}{r^5}$ Kraft durchführte.

[1]) H. PETTERSSON, Wien. Ber. IIa 133. 1924.

In neuester Zeit ist nun eine Untersuchung von RUTHERFORD und CHADWICK[1]) ausgeführt worden, bei der die Meßgenauigkeit nach Möglichkeit bis an die Grenze des derzeit Erreichbaren gebracht worden ist. Die Arbeit beschäftigt sich wieder mit der Prüfung der Gültigkeitsgrenzen des einfachen COULOMBschen Gesetzes in Abhängigkeit von der Stoßentfernung. Es wird die Zahl n der an verschiedenen Elementen unter 135° bzw. 90° abgelenkten α-Teilchen bestimmt, wenn die Geschwindigkeit V der α-Strahlen von einem großen Wert ausgehend allmählich immer mehr verringert wird, wenn also von kleinen Stoßentfernungen zu größeren übergegangen wird. Nach dem COULOMBschen Gesetz müßte dabei das Produkt nV^4 für alle Stoßentfernungen denselben Wert haben, also wenn man als Ordinate die nV^4-Werte für verschiedene Geschwindigkeiten V aufträgt und als Abszisse die zugehörigen Stoßentfernungen, so müßte man eine zur Abszissenachse parallele Gerade erhalten. Die Versuche haben nun ergeben, daß sich die Ablenkungen an schweren Elementen ganz anders verhalten als die an leichten Elementen.

Die Ablenkungsmessungen an Gold, die am genauesten ausgeführt werden konnten, ergaben, daß das COULOMBsche Gesetz in dem ganzen untersuchten Stoßbereich streng gültig ist. Die kleinste dabei erreichte Stoßentfernung war nur mehr um 4% größer als die überhaupt mögliche Minimalentfernung, wie sie bei geradem zentralen Stoß eintreten müßte, und betrug $3{,}2 \cdot 10^{-12}$ cm. Da ja in das COULOMBsche Gesetz die freie Kernladung Ze eingeht, so beweist seine Gültigkeit, daß die gesamte freie Kernladung des Goldes in einem Kugelraum konzentriert sein muß, dessen Radius kleiner als $3{,}2 \cdot 10^{-12}$ cm ist. Nun weiß man aber aus radioaktiven Prozessen z. B. aus der Geschwindigkeit der von den radioaktiven Substanzen emittierten α-Strahlen, daß der Gesamtkern der schweren Elemente sehr wahrscheinlich nicht kleinere Dimensionen haben kann als einem Radius von etwa $7 \cdot 10^{-12}$ cm entspricht. Um in Übereinstimmung mit dem an Gold erhaltenen Resultat zu bleiben, muß man annehmen, daß bei den schweren Kernen, die nicht durch Elektronen neutralisierten positiven Kernbestandteile (deren positive Ladung also die Ordnungszahl bestimmt) im Innern des Kerns innerhalb eines Radius von weniger als $3 \cdot 10^{-12}$ cm konzentriert sind und daß um diese herum die übrigen negativen und positiven Bestandteile in Form von elektrisch neutralen Dubletts angeordnet sind, etwa ein aus einem Wasserstoffkern und einem Elektron, oder aus einem Heliumkern und zwei Elektronen gebildetes Dublett. Der Abstand der positiven und negativen Ladungen in diesen Dubletts muß so klein sein, daß sie in den in Betracht kommenden Stoßentfernungen von 10^{-12} cm wie neutrale Gebilde wirken. Dazu genügt aber ein gegen-

[1]) E. RUTHERFORD und J. CHADWICK, Phil. Mag. 50, 889. 1925.

seitiger Abstand von der Größenordnung von 10^{-13} cm, weil die von solchen elektrischen Dubletts ausgehenden Kräfte sehr rasch mit der Entfernung abnehmen. Diese Folgerungen von RUTHERFORD und CHADWICK finden eine gute Stütze in den radioaktiven Umwandlungsprozessen, bei denen stets 2 β-Strahlenemissionen an eine α-Strahlenemission geknüpft erscheinen, woraus schon früher auf das Vorhandensein neutraler Komplexe in den Atomkernen geschlossen worden war[1]).

Ganz andere Resultate erhielten RUTHERFORD und CHADWICK bei den Streuungsmessungen an leichten Elementen wie Aluminium und Magnesium. Die beobachteten Werte für das Produkt nV^4 waren durchaus nicht konstant, sondern zeigten eine sehr erhebliche Abhängigkeit von der zugehörigen Stoßentfernung, wie sie aus der für Aluminium konstruierten Figur 2 deutlich hervorgeht. Immer lagen die beobachteten Werte unterhalb der theoretisch berechneten. Beim Übergang von kleineren zu größeren Stoßdistanzen trat zunächst eine Abnahme des Wertes nV^4 ein,

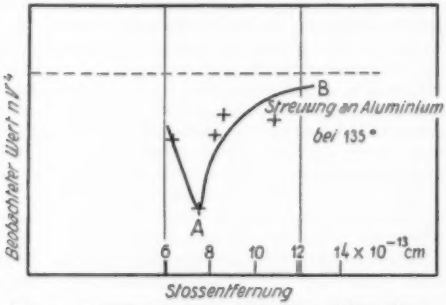


Fig. 2. Streuung von α-Strahlen an Aluminium.

erreichte bei einer bestimmten Entfernung ein Minimum und näherte sich dann mit wachsender Stoßentfernung allmählich dem theoretisch gegebenen Wert. Wie die Kurve erkennen läßt, tritt das Minimum bei etwa $7 \cdot 10^{-13}$ cm Stoßentfernung ein. Das wesentliche ist, daß in Übereinstimmung mit den früheren Versuchen von BIELER bei leichten Elementen, wo die Stoßentfernungen für gleiche Winkelablenkungen erheblich kleiner sind als bei der Streuung der α-Strahlen an schweren Elementen, das COULOMBsche Gesetz nicht ausreicht, die Beobachtungen wiederzugeben. Die von RUTHERFORD und CHADWICK erhaltenen Abweichungen liegen wieder in dem Sinn, daß man neben der COULOMBschen Abstoßungskraft anziehende Zusatzkräfte annehmen muß. RUTHERFORD und CHADWICK versuchen, diese Zusatzkräfte aus dem schon für die schweren Elemente angenommenen neutralen Dubletts, die die mehr peripheren Schalen des Atomkerns bilden sollen, zu gewinnen. Die kleinsten Stoßentfernungen bei der Streuung der α-Strahlen an leichten Elementen kommen ja, wie die obigen Zahlen zeigen, schon in die Größenordnung von 10^{-12} cm, also in die Größenordnung der für die neutralen Dubletts angenommenen Abstände ihrer positiven und negativen Ladungen. Infolgedessen können bei derartigen Stoßentfernungen die Dubletts nicht mehr als elektrisch neutral betrachtet werden, und das α-Teilchen wird beim Zusammenstoß mit dem Atomkern nicht nur dem von den freien positiven Ladungen ausgeübten einfachen COULOMBschen Kraftfeld, sondern auch den von den elektrischen Dubletts ausgeübten Kräften ausgesetzt sein. Denkt man sich rein schematisch diese Dubletts so angeordnet, daß eine bestimmte Zahl negativer Ladungen auf einer Kugelschale um den inneren Kern angeordnet ist, und diese negativ geladene Kugelschale im Abstand von 10^{-13} cm von einer gleich stark positiv geladenen umschlossen ist, so sieht man ein, daß, wenn mit abnehmender Stoßentfernung allmählich ein α-Teilchen in dieses Kerngebiet eindringt, es bald einer etwas stärker abstoßenden, bald einer (durch die anziehende Wirkung der negativen Ladungen) verminderten abstoßenden Kraft unterliegt. Auf diese Weise wird die in der obigen Kurve wiedergegebene Abhängigkeit der Zahl der abgelenkten α-Teilchen von der Größe der Stoßentfernung wenigstens qualitativ verständlich. Eine genauere Angabe, welcher Art die hinzutretenden anziehenden Kräfte sein sollen, wird in der Arbeit von RUTHERFORD und CHADWICK vermieden. Im Anschluß an die hier besprochenen Versuche haben DEBYE und HARDMEIER[1]) ähnlich wie es früher PETTERSSON getan hat, die Frage aufgeworfen, ob es wirklich nötig ist, anzunehmen, daß in der Nähe der Atomkerne prinzipiell andere als COULOMBsche Kräfte wirksam sind, oder ob vielmehr durch richtigere Berücksichtigung der bei großer Annäherung des α-Teilchens an den Atomkern erzeugten elektrischen Polarisation das COULOMBsche Kraftgesetz sich als ausreichend erweist. Zur Prüfung dieser Frage wird das Verhältnis der unter 90° angelenkten α-Teilchen unter Zugrundelegung des COULOMBschen Gesetzes einmal ohne und einmal mit Berücksichtigung der Polarisation des Aluminium- bzw. Magnesiumkerns in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit V der α-Strahlen wirklich ausgerechnet und mit den von RUTHERFORD und CHADWICK für 90° erhaltenen Werten verglichen. Dabei muß natürlich für die Polarisierbarkeit a des Atomkerns, d. h. für das elektrische Moment, das der Atomkern im elektrischen Feld von der Stärke 1 erhält, ein bestimmter Wert eingesetzt werden. Diese Polarisierbarkeit hat stets die Dimension eines Volumens, und man weiß bei den Atomen, daß sie für diese die Größe des Atomvolumens 10^{-24} hat. Daher wird man für den Kern a von der Größenordnung des Kernvolumens voraussetzen dürfen, also entsprechend einem Kernradius von 10^{-12} cm a von der Größenordnung

[1]) L. MEITNER, Zeitschr. f. Phys. 4, 146. 1921.

[1]) P. DEBYE und W. HARDMEIER, Physikal. Zeitschr. 27, 196. 1926.

von 10^{-36}. Tatsächlich können nun DEBYE und HARDMEIER die von RUTHERFORD und CHADWICK beobachteten Werte, die in Fig. 2 zwischen den Punkten *A* und *B* liegen, für Aluminium und für Magnesium in überraschend guter Weise aus ihrer Berechnung wiedergegeben, wenn sie für die Polarisierbarkeit a den Wert $1{,}30 \cdot 10^{-36}$ bzw. $0{,}96 \cdot 10^{-36}$ einsetzen, also Werte von der zu erwartenden Größenordnung des Kernvolumens.

Diese Berechnungen beweisen also, daß der typische Verlauf der experimentellen Beobachtungen dem COULOMBschen Gesetz entspricht, wenn man die Polarisierbarkeit des Kerns berücksichtigt. Die durch die Polarisation bedingte zusätzliche Anziehungskraft ist umgekehrt proportional mit der fünften Potenz der Entfernung, und es zeigt sich, daß der von BIELER gemachte Schluß auf eine mit der vierten Potenz der Entfernung abnehmende Anziehungskraft nicht zwingend ist.

Nicht wiedergegeben wird durch diese Polarisationstheorie das von RUTHERFORD und CHADWICK bei noch kleineren Stoßentfernungen beobachtete Wiederansteigen der Kurve (links vom Punkte *A*). Die Verff. verweisen darauf, daß möglicherweise bei diesen noch kleineren Stoßentfernungen ein wirkliches Eindringen des α-Teilchens in den Aluminiumkern stattfindet. Daher prüfen sie die Frage, unter welchen Bedingungen die durch die Polarisation bewirkte Anziehung so groß wird, daß das α-Teilchen vom Atomkern eingefangen wird. In diesem Fall wird das α-Teilchen den Atomkern in immer enger werdenden Windungen umkreisen und schließlich in ihm stecken bleiben. Damit das eintreten kann, muß das α-Teilchen eine so große Anfangsgeschwindigkeit V besitzen, daß es, ohne abgelenkt zu werden, bis zu einer gewissen Minimalentfernung an den Atomkern herankommen kann. Bei den diskutierten Versuchen von RUTHERFORD und CHADWICK war die Anfangsgeschwindigkeit $V = 1{,}7 \cdot 10^9$ cm/sek. Die Verff. berechnen nun, daß diese α-Teilchen, damit sie in den Aluminiumkern hineinfallen können, sich ihm bis auf $3{,}8 \cdot 10^{-13}$ cm genähert haben müssen, d. h. der Aluminiumkern verhält sich gegen α-Strahlen von der angegebenen Geschwindigkeit wie eine undurchdringbare Kugel vom Radius $3{,}8 \cdot 10^{-13}$ cm. Dieser Wert stimmt recht gut mit der oben angegebenen von BIELER aus seinen Experimenten erschlossenen Größe des Aluminiumkerns.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß schon von verschiedenen Seiten[1]) die Ansicht vertreten worden ist, daß ein α-Teilchen, das einen schweren Atomkern unter Abspaltung eines Protons zertrümmert, dabei in diesen Kern hineinfällt, so daß gleichzeitig mit der Zertrümmerung auch ein Kernaufbau stattfindet. Die künstliche Kernzertrümmerung liegt aber außerhalb des Rahmens dieses Berichtes und kann daher hier nicht behandelt werden.

[1]) H. PETTERSSON, Wien. Ber. IIa 133, 573. 1924; P. M. S. BLACKETT, Proc. of the roy. soc. of London, Ser. A, 107, 349. 1925.

Die Verbindungen des Systems Kieselsäure, Kalk, Tonerde, ihre Eigenschaften und ihre technische Bedeutung.

Von RICHARD GRÜN, Düsseldorf.

Übersicht.

Wichtigkeit des Dreistoffsystems Kalk, Tonerde, Kieselsäure für die Technik und Kultur.

I. Die 11 Verbindungen des Dreistoffsystems: Die 3 Zweistoffsysteme und das Dreistoffsystem.

II. Die technisch wichtigsten Stoffe des Dreistoffsystems: Hochofenschlacke und Hüttenzement, Portlandzement, die hochfesten Zemente, die Naturzemente, der Tonerdezement, die feuerfesten Stoffe, das Porzellan, die Backsteine, der Traß und das Glas.

Eines der wichtigsten Systeme für die menschliche Kultur ist die Dreistoffgruppe Kieselsäure-Kalk-Tonerde, denn in dieser liegen alle Verbindungen und Verbindungsgemische, welche außer Holz und Eisen für Bauzwecke in Betracht kommen. Der altehrwürdige Ziegelstein, der Baukalk und der hydraulische Kalk, der schon den Römern bekannt gewesene Traß und die Puzzolanerde, die Chamotte und die feuerfesten Erzeugnisse, deren Kenntnis für die Hochofen- und Kokereibetriebe unerläßlich ist, der jetzt hundertjährige Portlandzement, die für die Baustoffherstellung wichtige Hochofenschlacke und schließlich der junge, schnell erhärtende Tonerdezement, sie alle gehören in das Dreistoffsystem Kalk-Kieselsäure-Tonerde und unterscheiden sich demgemäß voneinander nur durch die prozentuale Verschiedenheit, in der die drei Komponenten in ihnen zugegen sind, und durch den physikalischen Formzustand (Tafel 1).

Während Hochofenschlacke und Tonerdezement homogene Schmelzen darstellen, sind Portlandzement, Ziegelstein, Traß und Puzzolanerde Sintererzeugnisse, in welch letzteren aber trotz des unvollkommenen Schmelzvorganges nicht etwa die drei Oxyde Kalk, Kieselsäure und Tonerde unaufgeschlossen nebeneinander liegen, sondern in denen ähnlich wie in den Schmelzprodukten sich sehr viele der aus der Erforschung des Dreistoffsystems bekannten reinen Verbindungen nebeneinander gebildet haben. Zunächst seien die reinen Verbindungen in ihrem Aussehen und ihren Eigenschaften kurz betrachtet, dann anschließend ihre technische Bedeutung und ihr Vorkommen in den technisch wichtigen Stoffen.

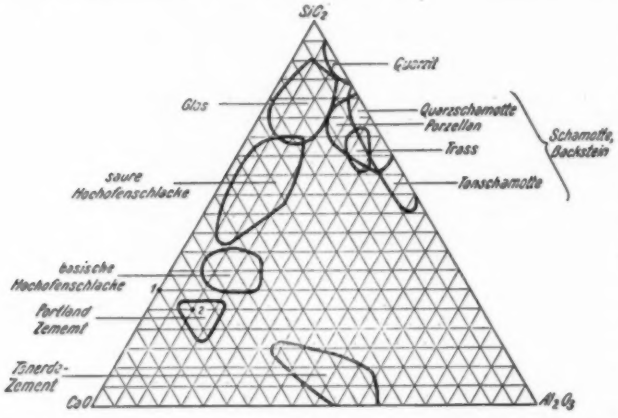
Von den einzelnen Oxyden kommt nur die *Kieselsäure* in verhältnismäßig reinem Zustand in der Natur als Quarz vor und dient als Sand zur Magerung von Zement und Kalkmörtel.

Der *Kalk* wird aus seinem in ungeheuren Mengen gebirgsbildend auftretenden kohlensaurem Salz, dem Kalkstein und der Kreide, durch einfaches Brennen gewonnen und zu Bauzwecken verwendet; die Kalkbrennerei ist wohl eine der ältesten Industrien.

Die *Tonerde* kann aus dem Bauxit hergestellt werden. Bauxit hat erst im letzten Menschenalter zur Herstellung des Aluminiums und seit 6 Jahren zur Erschmelzung des Tonerdezementes hohe Bedeutung erlangt.

I. Die 11 Verbindungen des Dreistoffsystems.

1. *Die drei Zweistoffsysteme.* a) Die Verbindungen des Zweistoffsystems Kieselsäure-Kalk.



Tafel 1. Das Dreistoffsystem (Kalk CaO) — Kieselsäure (SiO_2) — Tonerde (Al_2O_3). — Graphische Darstellung der analytischen Zusammensetzung aller aus Kalk — Kieselsäure — Tonerde bestehenden Stoffgemische (keramische Erzeugnisse und hydraulische Bindemittel).

Bis jetzt sind in dem Zweistoffsystem 3 Verbindungen bekannt, das Monocalciumsilicat ($CaOSiO_2$), das Dicalciumsilicat ($2\,CaO \cdot SiO_2$) und das Tricalciumsilicat ($3\,CaO \cdot SiO_2$). Das einfache Calciumsilicat, das in der Natur als Wollastonit und in sauren Hochofenschlacken aus Holzkohlenöfen vorkommt, ist deshalb wichtig für die Bindemittelindustrie, weil es im abgebundenen Zement in hydratisierter Form einen der kittenden Bestandteile bildet; es hat aber keinerlei hydraulische Eigenschaften und spielt deshalb als Bestandteil des unverarbeiteten Zementes keine Rolle.

Das Dicalciumsilicat tritt in drei verschiedenen Modifikationen auf. Zweien davon werden keine hydraulischen Eigenschaften zugesprochen. Das dritte dagegen, das β-Dicalciumsilicat, spielt offenbar bei der Erhärtung des Portlandzementes und der Hochofenschlacke, in der es in erheblichen Mengen vorkommt, eine wichtige Rolle.

Das Tricalciumsilicat (Fig. 1) wird von den Amerikanern, die erhebliche Forscherarbeit auf dem Gebiet geleistet haben[1]), als der wichtigste Bestandteil des Portlandzementes angesehen und zeigt tatsächlich erhebliche Erhärtung nach Feinmahlung und Wasserzusatz.

b) Die Verbindungen der Zweistoffgruppe Kalk-Tonerde.

In dieser Gruppe sind 4 Verbindungen nachgewiesen:

1. das Tricalciumaluminat $3\,CaO \cdot Al_2O_3$;
2. das Pentacalciumtrialuminat $5\,CaO \cdot 3\,Al_2O_3$;
3. das Calciumaluminat $CaO \cdot Al_2O_3$;
4. das Tricalciumpentaaluminat $3\,CaO \cdot 5\,Al_2O_3$.

Die erste der vier Verbindungen findet sich in tonerdereichen Portlandzementen und Hochofenschlacken; in reinem Zustand erhärtet sie unter Wärmeentwicklung, das erhärtete Hydrat zerfällt aber dann wieder. Tricalciumaluminat hat deshalb untergeordnete Bedeutung als hydraulischer Körper, ist aber in hydratisierter Form um so wichtiger als Bestandteil des abgebundenen Zementes, indem es sich nach dem Wasserzusatz bildet und zur Erhärtung des Betons beiträgt.

Für die moderne Industrie der hydraulischen Bindemittel sind die beiden nächsten Aluminate, das $5\,CaO \cdot 3\,Al_2O_3$ und das $CaO \cdot Al_2O_3$ von größter Bedeutung (Fig. 2), denn sie erhärten bei Wasserzusatz sehr energisch. Sie sind der Hauptbestandteil des Tonerdezementes.

Von dem „kalkärmsten" Aluminat sind keine hydraulischen Eigenschaften bekannt. Es beginnt aber jetzt das Feld der feuerfesten Stoffe, in denen das 3-Calcium-5-Aluminat schon eine Rolle spielt.

c) Die Verbindungen der Zweistoffgruppe Tonerde-Kieselsäure.

Für die feuerfesten Stoffe ist das Zweistoffsystem Tonerde-Kieselsäure von größter Wichtigkeit. Als einzige Verbindung ist der Mullit ($3\,Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$) synthetisch hergestellt worden, der feine, sehr charakteristische Nadeln (Fig. 3) bildet und in Porzellan und manchen Ziegelsteinen nachgewiesen wurde. Neuerdings wird die Existenz des Mullits wieder bestritten und der Verbindung die Formel $Al_2O_3SiO_2$ zugesprochen (EITEL, Chem. Zentralbl. 1926).

Die Tonerde-Kieselsäure-Verbindungen haben sehr hohe Schmelzpunkte, außerordentlich harte Scherben und sind entsprechend beständig gegen chemische Angriffe. Ihre Wichtigkeit für die Industrie ergibt sich aus diesen schätzenswerten Eigenschaften.

[1]) RANKIN und Mitarbeiter, Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, Nr. 71, S. 19—64; 1915, Nr. 92, S. 213—296.

2. *Die drei Dreistoffverbindungen.* Mit Sicherheit sind bis jetzt 3 ternäre Verbindungen festgestellt worden: der Anorthit, der Gehlenith (Melilith) und der Jäneckeit.

Fig. 1. Tricalciumsilicat, Bestandteil des Portlandzementes.

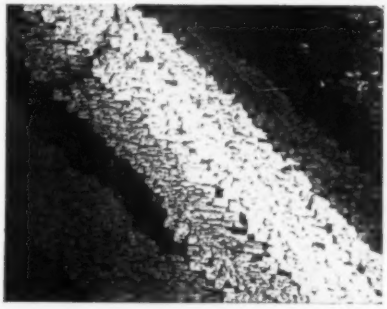


Fig. 2. × Nicols 100fach, $CaOAl_2O_3$ Calciumaluminat, Bestandteil des Tonerdezementes.

Fig. 3. ‖ Nicols 100fach, $3\,Al_2O_3\,2\,SiO_2$ Mullit, Bestandteil des Porzellans und anderer keramischer Erzeugnisse.

a) Der Anorthit ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$) kommt als gesteinsbildendes Mineral in vielen Modifikationen vor (Feldspäte), er ist aber für die baustoffherstellende Industrie von untergeordneter Bedeutung.

b) Der Gehlenith ($2\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$) ist erheblich wichtiger, denn er kommt in der Hochofenschlacke und in den meisten Chamotten vor und gibt besonders der Hochofenstückschlacke, die als Betonzuschlag und Steinzuschlag in größtem Ausmaß verwendet wird, ein charakteristisches Gepräge (Fig. 4).

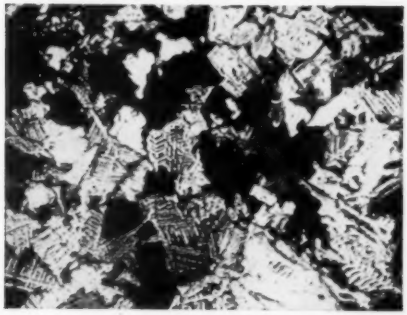


Fig. 4. + Nicols 100fach, $2\,CaOAl_2O_3SiO_2$ Melilith. Hauptbestandteil krystallisierter Hochofenschlacke (Stückschlacke).

c) Der Jäneckeit ($8\,CaO \cdot 2Al_2O_3 \cdot SiO_2$) wurde vor 15 Jahren von dem Deutschen E. JÄNECKE[1]) als Hauptbestandteil des Portland-Zementklinkers entdeckt (Fig. 5). Seine Existenz wurde aber von

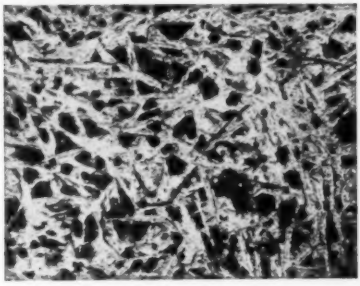


Fig. 5. ‖ Nicols 100fach, $8\,CaO\,2\,Al_2O_3SiO_2$ Jäneckeit. Hauptbestandteil des Portlandzementes.

weitesten Kreisen bestritten. Auch der Amerikaner RANKIN und seine Mitarbeiter, die in gewaltiger Arbeit das Dreistoffsystem durchforschten, fanden ihn nicht. Erst von DYCKERHOFF[2]) und auf der Bunsentagung 1926 wurde seine Existenz in der Öffentlichkeit anerkannt. Die Verbindung wird zweckmäßigerweise nach einem

[1]) E. JÄNECKE, Zeitschr. f. anorg. Chem. **73**, 200. 1911.

[2]) W. DYCKERHOFF, Zement 1925, S. 102.

Vorschlag GOEBELS[1]) nach dem Namen ihres Entdeckers „Jäneckeit" genannt.

II. Die technisch wichtigsten Stoffe des Dreistoffsystems.

Die technisch bedeutungsvollen reinen Verbindungen wurden schon genannt. Es seien nun die technisch wichtigsten Stoffe, in welchen jene Verbindungen vorkommen, nach Herstellung und Eigenschaften kurz besprochen.

1. *Die Hochofenschlacke und der Hüttenzement.* Für die Eigenschaften der Hochofenschlacke ist nicht nur die chemische Zusammensetzung, sondern auch der physikalische Formzustand von Wichtigkeit.

Während langsam erstarrte und infolgedessen krystallisierte Hochofenschlacke zwar ein sehr hartes, meist für Schottermaterial brauchbares Erzeugnis ergibt, aber keine bedeutenden hydraulischen Eigenschaften hat, besitzt schnell gekühlte (abgeschreckte) glasige Hochofenschlacke geringe

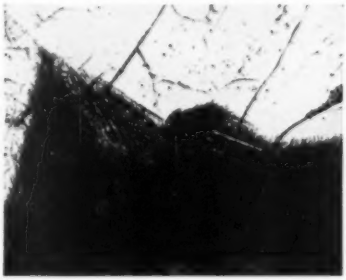


Fig. 6. || Nicols 100fach, zum Teil durch langsame Kühlung entglaste Hochofenschlacke, deutliche Bildung von Gehlenit in glasiger Grundmasse.

mechanische Festigkeit der einzelnen Körner, dagegen ein bemerkenswertes hydraulisches Erhärtungsvermögen, welches zu den bekannten Versteinerungen alter Schlackenhalden führt, die nur noch mit Dynamit entfernt werden können. Fig. 6 zeigt den Dünnschliff einer teilweise durch schnelle Kühlung glasig gebliebenen, zum anderen Teil infolge langsamer Erkaltung entglasten (krystallisierten) Hochofenschlacke, die also bei gleicher chemischer Zusammensetzung in ihrem glasigen Anteil hydraulische Eigenschaften besitzt, im krystallisierten Anteil dagegen nicht mehr. In der Technik weckt man das latente hydraulische Erhärtungsvermögen der Schlacke durch Zuschlag eines Erregers; früher wurden gebrannter Kalk, gelöschter Kalk, Stückschlacke oder Gips verwendet. Neuerdings hat sich als günstigster Katalysator Portlandzementklinker erwiesen, mit dem zusammen die Hochofenschlacke die gleichen Festigkeiten erreicht wie Portlandzement, bei gleichzeitig höherer Beständigkeit gegen sulfathaltige oder andere aggressive Wässer, welche bekanntlich Beton im Laufe der Zeit durch Bildung des treibend wirkenden Calcium-Aluminium-Sulfats zerstören können.

Nach den vorstehenden Ausführungen ist die Herstellung des Hüttenzementes einfach: Granulierte, d. h. schnell gekühlte Hochofenschlacke wird mit Portlandzementklinker, der auch aus Hochofenschlacke unter Zumischung von Kalkstein bis zur Sinterung erbrannt wurde, vermahlen und es entsteht auf diese Weise sofort der fertige Zement, und zwar Hochofenzement, wenn mindestens 15% Klinker genommen werden, Eisenportlandzement, wenn mindestens 70% Portlandzementklinker zur Anwendung kommen. Gemäß der Herstellung aus der verhältnismäßig kalkarmen Hochofenschlacke mit 40—50% Kalk enthält Hochofenzement etwa 53%, Eisenportlandzement etwa 57% CaO.

2. *Der Portlandzement* ist ein wesentlich kalkreicheres Erzeugnis als der Hüttenzement. Er wird mit etwa 64—66% Kalk aus Mergel und Kalkstein durch Zusammenmahlen der beiden Naturprodukte zu Rohmehl und Sintern desselben erzeugt. Die Druckfestigkeiten von Portlandzement, sowohl wie die des Hüttenzementes sind in den letzten 3 Jahren erheblich verbessert worden.

3. *Die hochwertigen (hochfesten) Portlandzemente und Hüttenzemente* unterscheiden sich von den normalen Handelszementen nur unwesentlich in der Zusammensetzung. Sie sind gleichmäßiger als diese, sorgfältiger aufbereitet und gebrannt, feiner gemahlen und unterscheiden sich von ihnen dadurch, daß sie höhere Festigkeiten, hauptsächlich in der Anfangserhärtung, erreichen. Während für Normalsandbeton aus gewöhnlichem Zement eine Druckfestigkeit von 180 kg/qcm nach 7 Tagen vorgeschrieben ist, müssen hochfeste Zemente nach dreitägiger Erhärtung bereits 250 kg/qcm Festigkeit zeigen. Allerdings werden die für normale Zemente vorgeschriebenen 7-Tagefestigkeiten von den meisten Handelszementen weit übertroffen. Die hochfesten Portlandzemente und Hüttenzemente stehen den schnell erhärtenden Tonerdezementen kaum noch nach. Bauwerke aus ihnen können schon nach wenigen Tagen entschalt und sehr schnell in Benutzung genommen werden.

Als Kalkträger für die Herstellung von Portlandzement wurde früher ausschließlich kohlensaurer Kalk (Kalkstein) verwendet. Die ausgetriebene Kohlensäure wurde mit den Ofenabgasen entweichen gelassen. Unter dem Zwange des Krieges mit seinem Schwefelmangel sind die Elberfelder Farbwerke dazu übergegangen, als Rohmaterial für den Portlandzement an Stelle des kohlensauren Kalkes den schwefelsauren Kalk heranzuziehen und die in den Abgasen enthaltene schweflige Säure auf Schwefelsäure zu verarbeiten. Das Verfahren hat sich gut bewährt. Als wertvolles Nebenprodukt erhielt man aus dem 50 m

[1]) GOEBEL, Zement 1925, S. 538.

langen Drehofen Portlandzementklinker, der von der I.G. in großem Umfange mit Hochofenschlacke zusammen auf Hochofenzement, und zwar auf hochwertigen Hochofenzement, verarbeitet wird, der infolge seiner Salzwasserbeständigkeit besonders in den Werken der I.G. willkommene Verwendung findet.

4. *Die Naturzemente* und *hydraulischen Kalke*, die ähnlich zusammengesetzt sind wie der Portlandzement, spielen in Deutschland infolge ihrer wechselnden Zusammensetzung eine untergeordnete Rolle. Bei gutem Rohmaterial, das allerdings in der für Naturzemente wünschenswerten Zusammensetzung verhältnismäßig selten ist, und bei sorgfältiger Auswahl und gutem Brand können auch Naturzemente zu guten Erzeugnissen werden.

5. *Im Tonerdezement* spielt die Kieselsäure im Gegensatz zu Portland- und Hochofenzement nur eine untergeordnete Rolle, da er in der Hauptsache aus Aluminaten besteht. Die hohen hydraulischen Eigenschaften der Aluminate wurden von dem Deutschen WINKLER[1]) 1856 entdeckt und von dem Franzosen FREMY[2]) bestätigt, der dem Tonerdezement schon damals eine erhebliche Bedeutung für Bauten, die der Einwirkung aggressiver Wässer ausgesetzt sind, voraussagte. Die Erfindung geriet in Vergessenheit, bis SCHOTT[3]) wieder auf das hohe Erhärtungsvermögen der Aluminate hinwies. Während des Krieges nahmen die Franzosen dann die Fabrikation des Tonerdezementes im großen auf, der auch in Deutschland als Alcazement neuerdings hergestellt wird. Beton aus Tonerdezement erreicht schnell hohe Anfangsfestigkeiten, ist widerstandsfähiger gegen Sulfate als Portlandzementbeton, wird aber durch Säure, beispielsweise Essigsäure und Milchsäure, schneller zerstört als die Mörtel aus dem erstgenannten Zement.

6. Die *feuerfesten Stoffe* werden in ganz verschiedener Weise aus den drei Stoffen unseres Systems hergestellt. Die basischen feuerfesten Stoffe enthalten mehr Kalk, die sauren mehr Kieselsäure. Für besonders hoch auf Temperatur beanspruchte Steine werden die Silicatsteine genommen, die fast nur aus Kieselsäure bestehen, mit einer geringen Menge (2%) Kalk als Bindemittel. Bei der Herstellung der Silicatsteine müssen besonders Findlingsquarzite als Rohmaterial genommen oder der Quarz sehr fein gemahlen und lange erhitzt werden, um ein Größerwerden der Steine im Feuer und Zertreiben derselben infolge Tridymitbildung zu verhüten.

7. *Das Porzellan* besteht in der Hauptsache aus Mullit. Es wird aus besonders reinen Kaolinen bei sehr hoher Temperatur erbrannt. Seine Erfindung in China liegt schon über 1000 Jahre zurück.

8. *Die Backsteine* (Ziegelsteine) sind streng genommen ein stark verunreinigtes Porzellan. Sie werden aus geeigneten Tonen, die bei uns in großen Mengen vorkommen, hergestellt. Zwischen den Chamotten für feuerfeste Erzeugnisse und den Ziegelsteinen, Klinkern usw. bestehen zahlreiche Übergänge.

9. *Der Traß* und die Puzzolanerde sind vulkanische Erzeugnisse, welche teilweise durch hydraulische Eigenschaften, teilweise auch nur durch Erhöhung der Dichte und Elastizität die guten Eigenschaften bestimmter Betone erhöhen. Der Traß wird einfach durch Vermahlen von Tuffstein erzeugt und war schon den Römern als hydraulischer Zuschlag bekannt.

10. *Das Glas* kann ebenfalls mit zum Dreistoffsystem gerechnet werden. Es unterscheidet sich allerdings von den bisher genannten technischen Erzeugnissen durch seinen Alkaligehalt. Seine Hauptbestandteile sind aber die Komponenten unseres Dreistoffsystems. Die Herstellungsmöglichkeit aus Hochofenschlacke ist demgemäß schon häufig erörtert worden.

Aus den Komponenten des Dreistoffsystems werden also alle diejenigen Stoffe hergestellt, auf denen unser Bauwesen beruht. Die Möglichkeit, so viele untereinander ganz verschiedene Erzeugnisse aus den 3 Stoffen herzustellen, beruht auf den verschiedenen Eigenschaften der 11 Verbindungen, welche der Kalk, die Kieselsäure und die Tonerde zu bilden imstande sind, wenn sie in verschiedener Weise gemischt und gebrannt werden, also auf der Fähigkeit der Moleküle CaO, Al_2O_3 und SiO_2, sich zu zahlreichen, in ihren Eigenschaften durchaus verschiedenen Verbindungen zusammenzuschließen.

[1]) WINKLER, Journ. f. prakt. Chem. 1856, S. 455.
[2]) FREMY, Cpt. rend. hebdom. des séances de l'acad. des sciences 1865, S. 993; Dinglers polytechn. Journ. 1865, S. 379.
[3]) SCHOTT, Dissertation 1906.

Ein Jahr Deutsche Atlantische Expedition.

Von WALTER STAHLBERG, BERLIN.

Die Deutsche Atlantische Expedition auf dem Vermessungs- und Forschungsschiff „Meteor" hat nach Erledigung der geplanten Vorstöße ins antarktische Meeresgebiet den ersten Teil ihrer Untersuchungsfahrt im März in Kapstadt abgeschlossen. Fünfmal hat sie dabei den Südatlantischen auf Ost- und Westkursen durchmessen und hat in den Breiten von $28^1/_2°$ S, $33^1/_2°$ S, $41^1/_2°$ S, $44^1/_2°$ S und 55° S je einen ozeanographischen Querschnitt erarbeitet; die zeitliche Folge ist in Fig. 1 durch die römischen Ziffern gegeben. Ebenso sind die Grenzgebiete vom Atlantischen zum Indischen und Pazifischen, insbesondere bei der Erledigung des Profils V, auf meridionalen Kursen durchfahren worden. Am 10. März ist das Schiff zu gründlicher Überholung in Kapstadt eingelaufen und schon Ende Juni konnte die Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft die ihr von dort eingegangenen

neuen Expeditionsberichte veröffentlichen (Zeitschrift d. Ges. f. Erdkunde, Berlin, 1926, 5/6), den des Expeditionsleiters Fregattenkapitän SPIESS über die beiden letzten Profilfahrten und die Einzelberichte der Herren Dr. WÜST und Dr. SCHUMACHER (Ozeanographie), Professor HENTSCHEL (Biologie), Dr. PRATJE (Geologie), Dr. WATTENBERG (Chemie) und Professor REGER und Dr. KUHLBRODT (Meteorologie und Aerologie). Eine Fülle von neuen Beobachtungen liegt als Frucht einjähriger Forschungsarbeit im Felde vor und harrt der wissenschaftlichen Durcharbeitung, die voll erst nach Beendigung der ganzen Expedition im nächsten Jahr einsetzen kann. Einige Ergebnisse über den Südatlantischen und sein Wasser mögen aber schon jetzt nach den Berichten in großen Zügen mitgeteilt werden. Sie beruhen auf etwa

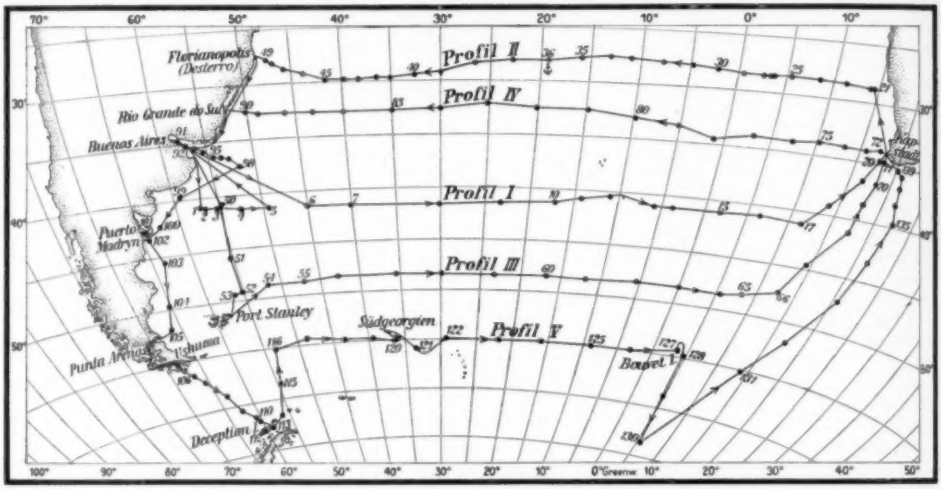


Fig. 1. Stationen des „Meteor" auf den fünf südlichen Profilen.

25 000 Echolotungen während der Fahrt und auf den Drahtlotungen an den 139 Stationen, die auf der Karte eingetragen sind, sowie auf den ozeanographischen Beobachtungen dieser Stationen, die insgesamt von 2780 Tiefenpunkten zwischen Oberfläche und Meeresgrund die Werte für Temperatur- und Salzgehalt sowie die Wasserstoffionenkonzentration und für einen großen Teil auch die für den Gehalt an Sauerstoff, Phosphorsäure und Kohlensäure geliefert haben.

Da die Echolotungen alle 2—3 Seemeilen erfolgt sind und auch da, wo sie der Kohlenersparnis wegen eingeschränkt werden mußten, noch immer nur 5—6 Seemeilen voneinander entfernt waren, so liegen sie längs der einzelnen Profile im allgemeinen über hundertmal so eng, wie diese Profile selber. Besondere Fortschritte in der Erkenntnis der Bodengestaltung des Ozeans sind daher vor allem auf den einzelnen Profilen selber zu verzeichnen. Wo die Fahrt über die weiten Flächen der Tiefseemulden führt, hat sich der Meeresboden als außerordentlich gleichmäßig flach erwiesen; er erinnert da durchaus an die großen Verebnungen der Kontinente. Wo sie aber über die zwischen den Mulden aufragenden Schwellen hinwegging, wurde das Relief unruhiger und bewegter und läßt erkennen, daß diese Schwellen so einförmige Aufragungen nicht sind, wie man sie sich bisher vorgestellt hat, sondern Rücken und Berge tragen und dazwischen tiefere Senken aufweisen und so im ganzen an die großen Züge kontinentaler Gebirgsländer erinnern. Diese Rücken und Schwellen in Verlauf und Kammhöhe genau festzustellen, reicht die Lotungsdichte des „Meteor" nicht aus. Wir bleiben da noch auf Schlüsse angewiesen, wie man sie bisher schon aus den Temperaturen des Bodenwassers gezogen hat, und wie sie das bis dahin angenommene Bild von der Bodengestaltung (s. Fig. 2) schon mit bestimmt haben. Immerhin konnten der Expedition zu solchen Rückschlüssen auf das Relief auch einige andere Tatbestände dienen, die bisher dazu noch nicht benutzt worden sind, wie der Sauerstoffgehalt des Wassers, der Kalkgehalt der Bodenproben, die Korngrößenverteilung des Sediments und seine Schichtung.

So hält z. B. Dr. PRATJE dafür, daß die Kapmulde in 2 Mulden zerlegt werden muß, nicht nur weil die Lotungen auf eine „Kapschwelle" hinweisen, die von der neu gefundenen „Meteorbank" (48° 16′ S und 8° 14′ O) und dem westlicher gelegenen Bouvetrücken nach Nordost verläuft, sondern auch weil eine ausgesprochene Sedimentationseigentümlichkeit der „Nördlichen Kapmulde", nämlich Schichtung des Sediments mit sprungweiser Änderung des Kalkgehaltes, sich nicht in

die Südmulde fortsetzt. Eine Änderung erfährt unsere Auffassung vom Relief ferner für den Rio Grande-Rücken, der die Brasilianische und die Argentinische Mulde trennt. Er setzt nicht unmittelbar an dem südamerikanischen Kontinentalsockel an, sondern ist von ihm durch eine Rinne von etwa 4700 m Maximaltiefe getrennt. Nach der anderen Seite dagegen, wo man bisher eine Pforte zwischen beiden Mulden vermutete, — GROLL hat auch noch an der schmalsten Stelle des Rückens ein Absinken unter 4000 m angenommen — dürfte überein, daß das Vorhandensein einer Schwelle dazwischen ausgeschlossen erscheint.

Dagegen muß die Mittelatlantische Schwelle bei der Bouvetinsel zusammenhängen *mit*, vielleicht auch, wie Dr. PRATJE meint, indem er auf die Parallele zu dem östlichen Abbiegen der Gebirge Südamerikas in den gleichen Breiten aufmerksam macht, umbiegen *zu* dem ostwestlich verlaufenden „Atlantisch-indischen Querrücken", den die Expedition in etwa 52° S mit mehreren Aufragungen bis 2800 m als trennende Erhebung zwischen der

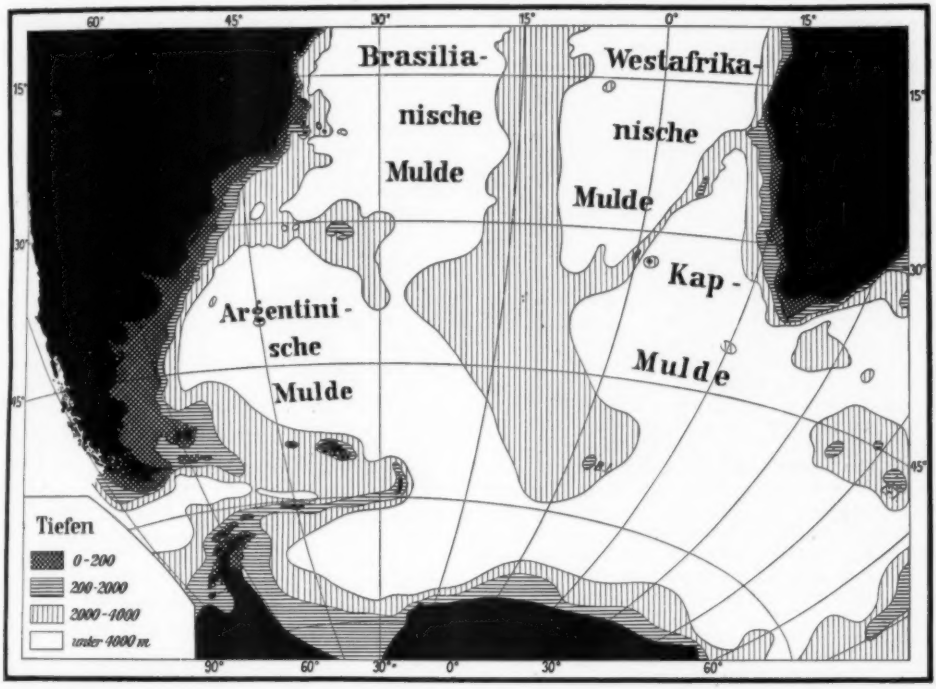


Fig. 2. Tiefenverhältnisse des „Südatlantischen" nach den Beobachtungen der Deutschen Atlantischen Expedition.

der Rio Grande-Rücken, ähnlich wie auf gleicher Breite im Osten der Walfischrücken, an die Mittelatlantische Schwelle angeschlossen werden müssen, etwa, wie Dr. WÜST vermutet, durch die 3500 m-Isobathe in 38° S.

Die Frage nach dem Zusammenhang der Atlantischen Schwelle mit dem Antarktischen Festlande ist durch die Lotungen des „Meteor" nicht entschieden. Aber die auf der südlichsten Station (64° S, 5° O) beobachtete Temperaturschichtung des Wassers im Südpolarbecken unterhalb 2500 m stimmt so genau mit der auf einer 17° weiter westlich gelegenen „Scotia"-Station (68½° S, 12° W) „Atlantisch-antarktischen Mulde" und der „Südlichen Kapmulde" festgestellt hat. Über die Fortsetzung dieses Rückens nach Osten (zur Crozetinsel?) kann noch nichts gesagt werden; nur ist aus der niedrigen Bodentemperatur (0,21°) auf Station 133, die nördlicher als der Querrücken liegt, zu schließen, daß dieser irgendwo bis auf 4500 m absinken muß.

Die Reliefverhältnisse zum Pazifischen hinüber sind soweit geklärt, daß der Südantillenbogen von den Falklandinseln über Südgeorgien, die Südsandwich- und Südorkney-Inseln nach den Südshetlands und zum Grahamlande nun auch in

Tiefe in m	2500	2743	3000	3500	3658	4000	4500
„Meteor"-Station	− 0,15°	—	− 0,34°	− 0,30°	—	− 0,33°	− 0,28°
„Scotia"-Station	—	− 0,28°	—	—	− 0,33°	—	− 0,28°

seinem nördlichen Teil als zusammenhängende Erhebung des Meeresbodens festgestellt ist. Zwischen Südgeorgien und Südsandwichinseln ist seine Kammhöhe in 2400 m angetroffen; sie wird im übrigen Nordbogen bei etwa 3000 m angenommen. Nördlich der Sandwichgruppe hat der „Meteor" in Bestätigung einer Vermutung von Sueß eine Zone großer Tiefe, die an der überfahrenen Stelle auf 150 km Breite über 6000 m tief ist, die „Südsandwichtiefe", gefunden und in ihr die größte bisher bekannte Tiefe des Südatlantischen mit 8050 m erlotet.

Durch das Relief des Bodens ist der Wasserlauf auch im Ozean oft wesentlich mit bestimmt. Die Bahnen der Wasserbewegungen selber lassen sich im Ozean aber nicht so einfach feststellen, wie auf dem Lande. Wohl sind noch die Strömungen an der Wasseroberfläche verhältnismäßig einfach zu ermitteln, wenn auch nicht immer so leicht, wie am 6. März die Grenze der Westwinddrift gegen den Agulhasstrom vom „Meteor" festgestellt werden konnte, wo die Oberflächentemperatur des Meeres zu 13,4° und nur 10 Minuten später zu 19,0° bestimmt wurde, wo man also nach wenig mehr als 1 Seemeile Fahrt aus dem Wasser der Westwinddrift in das des Agulhasstromes gekommen war und nun die um 5,6° höhere Temperatur fand. Aber schon die Wechselwirkungen der Oberflächenströmungen mit Wasserbewegungen in der Tiefe kann erst in gründlicher wissenschaftlicher Arbeit erschlossen werden, und noch viel mehr gilt das von den Strömungsbahnen des Tiefenwassers. Sie werden zumeist abgeleitet aus den Befunden über Salzgehalt, Temperatur und andere Eigenschaften des Wassers. Wichtig und besonders wertvoll ist der Deutschen Atlantischen Expedition dabei schon jetzt die große Zahl von Sauerstoffbeobachtungen geworden, die sie der Beteiligung eines Chemikers an ihrer Forschungsarbeit verdankt. Vornehmlich drei verschiedene Wassermassen sollten in ihrem Lauf durch den Atlantischen verfolgt werden, von denen die eine in den nördlichen Südtropen absinkt und in mittleren Tiefen als „Nordatlantischer Tiefenstrom" bis in die antarktischen Breiten anzutreffen ist, während die beiden anderen ihren Ursprung in der Antarktis haben und von da als „Antarktischer Bodenstrom" und „Antarktischer Zwischenstrom" nordwärts vordringen.

Der Einfluß des Reliefs ist handgreiflich gegeben für den „Antarktischen Bodenstrom", da dieser nicht über die ganze Ozeanbreite hin freie Bahn findet. Auf der Westseite kann er nur außen um den Südantillenbogen herum in die Argentinische Mulde gelangen, die daher im Westen eine höhere Bodentemperatur (+ 0,20°) hat, als im Osten (— 0,005°); und von ihr zur Brasilmulde muß er dann den Weg durch die schmale Rinne zwischen Kontinent und Rio Grande-Rücken nehmen. Auf der Westseite des Ozeans steht ihm der Atlantisch-Indische Querrücken entgegen. Erst über seine Kammhöhe fort kann er in die Kapmulde eindringen, die deshalb am Boden wärmer (+ 0,50) ist, als das Westbecken der Argentinischen Mulde jenseits der Mittelatlantischen Schwelle.

Der Antarktische Zwischenstrom hält sich in geringeren Tiefen, ist daher vom Bodenrelief nicht unmittelbar abhängig und schiebt sich so in der ganzen Ozeanbreite nordwärts vor. Er sinkt in etwa 51° S von der Oberfläche ab, liegt auf Profil III in der Westhälfte des Ozeans auf 100—200 m, in der Mitte und im Osten auf 50—100 m und wurde in Profil IV (33½° S) in tiefster Lage bei 900 m, weiter nach Norden wieder in geringeren Tiefen gefunden.

Bei beiden nordwärts gerichteten Wassermassen nimmt der Sauerstoffgehalt mit der Breite ab, da der von der Oberfläche mitgenommene Vorrat in der Tiefe durch Atmung und Zersetzungsvorgänge allmählich verbraucht wird. Ganz entsprechend verringert sich bei dem südwärts ziehenden Nordatlantischen Tiefenstrom der Sauerstoffgehalt mit dem Fortschreiten nach Süden. Das Sauerstoffmaximum des Antarktischen Zwischenstromes hat Dr. WATTENBERG auf den 5 Profilen in folgenden Tiefen und mit folgenden Werten in ccm/l gefunden:

	V	III	I	IV	II
	50 m	100 m (s. o.)	600 m	900 m	800 m
W	8,2—7,4	7,2—7,0	6,1—5,8	5,8—5,6	5,2—5,1
O	8,1—7,7	7,4—7,2	5,6—5,4	5,3—5,2	5,0—4,8

Die erste Zahlenreihe gilt dabei für das Westbecken, die zweite für das Ostbecken. In diesem ist der Sauerstoffgehalt auf den nördlicheren tieferen Stellen um 0,2—0,6 ccm im Liter niedriger als im Westbecken, was darauf hinweist, daß der Antarktische Zwischenstrom in diesem schneller von einem Profil zum nächsten gelangt, als im Ostbecken. Denselben Unterschied finden wir auch bei den Zahlenreihen für das Sauerstoffmaximum des Nordatlantischen Tiefenstromes:

	II	IV	I	III	V
	3500 m	3000 m	2800 m	2500 m	1300 m
W	6,0—5,8	5,8—5,7	5,0—4,8	5,0—4,8	4,6—4,2
O	5,4—5,3	6,3—5,2	5,1	4,7	4,6—4,5

Dr. WATTENBERG vermutet die Ursache für dieses langsame Fortschreiten der Wassermassen im Ostbecken in einer Stauwirkung des Walfischrückens. Jedenfalls hat auf die Wassermassen des Nordatlantischen Tiefenstromes das Bodenrelief wieder unmittelbaren Einfluß, wenn auch zunächst sicher darüber nicht mehr gesagt werden kann, als

daß sie in besonderer Mächtigkeit über den Tiefseemulden angetroffen wurden. Diese sind also wohl für einen Teil dieses Wassers eine Art Sammelbecken, über dessen Rand der andere Teil hinwegzieht.

Die letzten Ausläufer des Nordatlantischen Tiefenstromes konnten auf dem Südvorstoß in etwa 58° S in 300—600 m Tiefe festgestellt werden. In 64° S wurde zwar noch einmal eine salzreichere und wärmere Zwischenschicht gefunden, doch vermutet Dr. WÜST, in Übereinstimmung mit der Deutung BRENNECKES für das gleiche, wenn auch abgeschwächte Auftreten solcher Zwischenschicht in der Weddellsee, gerade wegen dieser Abschwächung der Erscheinung nach Westen zu, daß diese wärmeren und salzigeren Wassermassen aus dem Indischen Ozean kommen.

Von besonderem Interesse ist die schon auf dem meridionalen Schlußabschnitt von Profil III beobachtete Tatsache, daß bis etwa 1500 m hinab durch den Agulhasstrom eine starke Wasserzufuhr vom Indischen in den Atlantischen bewirkt wird, und daß ihr in den größeren Tiefen ein Vordringen atlantischen Wassers nach Osten entspricht, indem der Nordatlantische Tiefenstrom um die Südspitze Afrikas zwischen 1500 und 3500 m einen Ausläufer in den Indischen hineinsendet.

Anders steht es mit dem Wasseraustausch der Ozeane auf der Westseite des Atlantischen nach dem Pazifischen hinüber. Hier schließt Dr. WÜST aus den Beobachtungen nach hydrodynamischen Gesichtspunkten, auf die hier nicht eingegangen werden kann, daß pazifisches Wasser in ansehnlicher Mächtigkeit in der nördlichen Hälfte der Drakestraße in den Atlantischen strömt, auch noch in einer tieferen salz- und wärmereicheren Schicht, die er als pazifisches Gegenstück zum Nordatlantischen Tiefenstrom auffaßt. In noch größerer Tiefe bewirkt schon das Relief, daß die pazifischen Einflüsse die Kennung des Wassers bestimmen. Das Südantillenmeer erscheint hydrographisch durchaus als ein nach dem Pazifischen offenes, von dem Atlantischen durch den Südantillenbogen abgeriegeltes Becken der Tiefe. Zur Erläuterung seien einige Werte für Temperatur und Salzgehalt auf 2 Stationen gegenübergestellt, von denen die eine (117) mitten im Südantillenmeer, die andere (122) außerhalb des Südantillenbogens in der Südsandwichtiefe gelegen ist:

Tiefe in m	t°		S‰	
	117	122	117	122
0	5,94	— 1,44	33,99	33,60
100	3,10	— 1,18	34,10	34,01
200	***2,54***	0,13	***34,12***	34,45
600	2,63	**0,91**	34,36	**34,68**
1000	2,40	0,54	34,57	34,68
2000	1,75	0,10	34,71	34,67
3000	0,96	0,00	34,71	34,67
Am Boden 3950	0,57	—	34,56	—
Am Boden 6670	—	— 0,17	—	34,67

Der Wärmeüberschuß im Südantillenmeer unterhalb der kühleren und salzärmeren Schicht des Antarktischen Zwischenstromes in 200 m ist sehr deutlich; in der Südsandwichtiefe haben wir unter dem schwachen Ausläufer des Nordatlantischen Tiefenstromes in 600 m mit seiner höheren Temperatur und seinem höheren Salzgehalt zunächst ein langsames Absinken der Temperatur und dann in den großen Tiefen von 2500 m an die mächtige Schicht eiskalten Wassers von 0° und darunter.

Am Südrande des Südantillenmeeres wurden in dem Bransfieldmeer zwischen Südshetlandinseln und Grahamland eigenartige Verhältnisse angetroffen, die bei einem Vergleich der beiden durch die Schwelle der Südshetlandinseln getrennten Nachbarstationen 110 und 113 — 111 ist eine Schelfstation — sofort zu erkennen sind und durch die völlige Abgeschlossenheit des Bransfieldbeckens erklärt werden.

Tiefe in m	t°		S‰	
	110	113	110	113
0	1,28	0,77	33,51	33,86
100	— 0,37	— 0,48	34,13	34,31
200	1,92	0,04	34,55	34,53
600	1,87	— 1,08	34,67	34,59
1000	1,51	— 1,54	34,72	34,60
1775 (Boden)	—	— 1,66	—	34,62
2000	0,7	—	34,96	—
3000	0,4	—	34,67	—
4839 (Boden)	0,38	—	—	—

Unterhalb 300 m ist also das Bransfieldmeer mit sehr kaltem fast homohalinem Wasser erfüllt. Es ist Wasser, das an den Böschungen des antarktischen Festlandes absinkt. In 1000 m Tiefe beträgt der Wärmeüberschuß des Südantillenmeeres gegen das Bransfieldmeer 3,05°!

Was hier nach den ersten Berichten der Deutschen Atlantischen Expedition mitgeteilt ist, sind Ergebnisse, die bei einem ersten Überblick über die Beobachtungsdaten gewonnen werden konnten. Das hydrographische Hauptproblem: für die verschiedenen Wassermassen, die als Glieder des Wasserumtriebes im Atlantischen zwischen 20° N und den Antarktischen Breiten angetroffen werden, die wahre Bewegung im Raume festzustellen, ein sicheres räumliches Bild von ihrem Neben-, Aus- und Ineinander zu gewinnen — dieses Hauptproblem kann erst mit der methodischen Durcharbeitung der gesamten Beobachtungen nach Abschluß der Expedition in Angriff genommen werden. Ihre Mitglieder haben zunächst mit dem Einsammeln der Tatsachen und dem ersten Sichten der Beobachtungen über und über zu tun; sie haben zur Zeit schon wieder zwei neue Profile über den Ozean mit Erfolg erledigt. Aber wir können heut, wo wir am Jahrestag seines Todes (16. 8.) dessen besonders gedenken, der für die Deutsche Atlantische Expedition den Plan entworfen und die

Mittel und Wege zu ihrer Durchführung gewiesen hat, gegenüber allen seinerzeit laut gewordenen Zweifeln mit Gewißheit sagen: Die auf ein Höchstmaß angespannte Arbeit, die er seinen Mitarbeitern zumutete, wird tatsächlich geleistet; der „Meteor" wird die Beobachtungsdaten in der ganzen, bis dahin für einen Ozean noch nicht einmal auch nur angestrebten Fülle zusammenbringen, die ALFRED MERZ für eine erfolgversprechende Neubearbeitung der ozeanischen Zirkulation gefordert hat.

Besprechungen.

Die Differential- und Integralgleichungen der Mechanik und Physik. Als 7. Auflage von RIEMANN-WEBERs: „Partielle Differentialgleichungen und deren Anwendung auf physikalische Fragen." Herausgegeben von RICHARD V. MISES. Erster mathematischer Teil. Braunschweig: Fr. Vieweg & Sohn A.-G. 1925. XX, 686 S. und 76 Abbild. 15×23 cm. Preis geh. RM 40.—, geb. RM 44.—.

„Habent sua fata libelli." An dieses alte Wort wird man unwillkürlich erinnert, wenn man den vorliegenden, mehr als 680 Seiten starken Band des MISESschen Sammelwerkes, auf dessen Rücken sich noch RIEMANNS Name findet, vergleicht mit dem kleinen Bändchen: „Partielle Differentialgleichungen und deren Anwendungen auf physikalische Fragen. Vorlesungen von BERNHARD RIEMANN. Herausgegeben von KARL HATTENDORFF", dessen 1. Auflage im Jahre 1869 bei VIEWEG erschien.

RIEMANN hatte, anknüpfend an seinen Vorgänger DIRICHLET, während der kurzen Zeitspanne seiner Göttinger Dozententätigkeit, mehrfach über jenen Gegenstand Vorlesung gehalten, war aber vom Tode hinweggerafft worden, ehe sich eine feste Tradition in diesem so wichtigen und zukunftsreichen Gebiete hatte formen lassen. So war es geradezu eine entscheidende wissenschaftliche Tat, als HATTENDORFF die RIEMANNschen Vorlesungen über mathematische Physik herausgab. Er konnte sich dabei auf ein von RIEMANN selbst herrührendes Manuskript stützen, und daher ist es verständlich, daß trotz durchgreifender Änderung der Diktion dieses nicht viel mehr als 300 Seiten starke Buch die Tiefe und Vielseitigkeit des RIEMANNschen Geistes, die Unerschöpflichkeit seiner Ideen und die Originalität und Kraft seiner Methoden lebendig zum Ausdruck bringt. Noch heute muß auf jeden reifen Leser dieses längst vergriffene Werk einen unwiderstehlichen Reiz ausüben, trotzdem es eben in vielem „veraltet" ist.

Die mächtige Entwicklung der theoretischen Physik in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts brachte eine Fülle neuer Anregungen und Probleme für die Mathematik und bedurfte ihrerseits so vieler neuer mathematischer Hilfsmittel, so daß es HEINRICH WEBER unmöglich erschien, die Aufgabe einer Neuherausgabe der RIEMANNschen Vorlesungen nach HATTENDORFFs Tode zu übernehmen, ohne gleichzeitig das Werk mit durchgreifenden Änderungen und Zusätzen umzugestalten und zu modernisieren. Nachdem einmal dieser Entschluß gefaßt war, scheint es nur natürlich, daß diese und erst recht die folgenden von WEBER bearbeiteten Auflagen sich vollständig von den RIEMANNschen Originalen entfernten und schließlich ein ganz neues, selbständiges Werk darstellten, das mit den ursprünglichen RIEMANNschen Vorlesungen nur noch in sehr losem Zusammenhange stand. Man darf ruhig aussprechen, daß dieser „RIEMANN-WEBER" vieles von der krystallenen Klarheit und dem unwiderstehlichen Schwunge des ursprünglichen RIEMANNschen Werkes verloren hat; auf der anderen Seite kennt jeder Mathematiker und Physiker die großen Verdienste und Vorzüge der WEBERschen Leistung. Kaum einer aus unserer Generation ist wissenschaftlich herangewachsen, ohne aus diesem Standardwerk gelernt zu haben, manchmal allerdings stöhnend und seufzend über Mängel an Übersicht und klarer Gedankenführung inmitten der Fülle von Einzelheiten und des Gemisches aus mehr mathematischen und mehr physikalischen Abschnitten.

Die Entwicklung der Wissenschaft ging aber so rasch weiter, daß es nicht mehr tunlich schien, das Buch bei neuen Auflagen durch die Methode der Ergänzungen und Zusätze auf der Höhe der wissenschaftlichen Forschung zu halten. Bald wurde die Notwendigkeit klar, an Stelle solcher Ergänzungen wiederum eine völlige Umgestaltung des ganzen Werkes vorzunehmen, wenn man dem Ideal der Vollständigkeit und Modernität treu bleiben wollte. WEBER hat diese Aufgabe selbst nicht mehr unternehmen können und sie jüngeren Fachgenossen überlassen müssen. Der vorliegende Band stellt den ersten Teil dieser Arbeit dar.

So vollständig und durchgreifend ist die Neuschöpfung des Werkes, daß man von dem alten RIEMANN-WEBER kaum noch etwas wiedererkennt. Der vorliegende Band, als erster mathematischer Teil des Ganzen bezeichnet, soll bald durch einen physikalischen zweiten Teil ergänzt werden, eine Trennung der Gesichtspunkte, welche wohl am meisten den Unterschied gegen das frühere Werk kennzeichnet, aber durchaus zweckmäßig erscheint.

Mit dem Prinzip der Vollständigkeit ist diesmal Ernst gemacht worden. Der Herausgeber, R. v. MISES, hat versucht, alles in das Werk aufzunehmen, was ihm für die heutige theoretische Physik und die Mechanik — die starke Betonung der Mechanik ist ebenfalls ein Charakteristicum des neuen MISESschen Buches — wichtig schien. Er hat diesen Wunsch nach Vollständigkeit auch schon im Titel zum Ausdruck bringen wollen, indem er dem modernen Gebiet der Integralgleichungen neben den Differentialgleichungen eine Art Gleichberechtigung verlieh (übrigens nach meinem Gefühl eine dem wahren Sachverhalt in der Wissenschaft nicht gerecht werdende Konzession an eine schon jetzt im Abklingen begriffene wissenschaftliche Modeströmung). So ist aus dem Buch eine Art Kompendium geworden, das von großem Nutzen für den forschenden und lernenden Physiker und auch für den Mathematiker sein wird, wenn auch nicht alle seine Teile denselben Geist von Frische und suggestiver Lebendigkeit atmen, und wenn auch das Ganze nichts weniger als eine einheitliche Darstellung ist.

Die Leistung des Herausgebers, R. v. MISES, muß sehr hoch eingeschätzt werden. Er hat von Anfang an mit klarem Blick erkannt, daß der Wunsch nach Vollständigkeit die Heranziehung verschiedener Mitarbeiter bedingt, und so hat er die Bearbeitung des Stoffes einer Reihe von namhaften Autoren anvertraut. Aber es ist nicht nur sein Verdienst, den Plan des Ganzen bis ins Einzelne entworfen zu haben, sondern MISES hat auch tatsächlich in sorgfältiger Kleinarbeit an fast allen einzelnen Beiträgen mitgewirkt und dadurch dafür gesorgt, daß bei allen individuellen Verschieden-

heiten der einzelnen Kapitel schließlich doch noch ein einheitlicher Zug im Ganzen zu spüren bleibt. An Originalität, innerem Wert und pädagogischem Geschick stellen sich die Beiträge der einzelnen Autoren verschieden dar. Neben gedrängten Wiederholungen und Auszügen von einigermaßen geläufigen Darstellungen finden wir Beiträge von hoher Eigenart und meisterhafter pädagogischer Klarheit. Besonders die Abschnitte aus der Feder des Herausgebers selbst verkörpern eine seltene Einheit von schriftstellerischer, wissenschaftlicher und pädagogischer Leistung.

So wird das Misessche Buch sicherlich ebenso wie der alte Riemann-Weber eine wichtige Rolle in der mathematisch-physikalischen Literatur spielen.

Angesichts dieser Tatsache darf man vielleicht den Wunsch aussprechen, daß die zahlreichen Leser des Buches dieses nicht schlechthin als ihre mathematische Bibel, als letzte Zuflucht in Zweifeln und Schwierigkeiten betrachten werden. Das Streben nach Vollständigkeit und Übersichtlichkeit in dem Werke darf nicht vergessen machen, daß bei der Größe unserer Wissenschaft, bei der Verschiedenheit der Gesichtspunkte und der Fülle der Methoden Vollständigkeit in der Mathematik schlechterdings unmöglich ist. Man darf auch nicht vergessen, daß, wenn die Zeichen nicht trügen, gerade die mathematische Physik jetzt wiederum in ein Stadium intensiver Entwicklung eintritt und im Begriffe ist, große Umgestaltungen zu erleiden. Gebiete, welche in dem Misesschen Buche eine so große Rolle spielen, wie die Integralgleichungen, werden etwas von ihrer in den letzten Jahrzehnten vielleicht übertriebenen Bedeutung einbüßen. Die Variationsrechnung und ihre Erweiterungen werden immer mehr den Charakter einer speziellen mathematischen Disziplin abstreifen und eine beherrschende Stellung in der Analysis und mathematischen Physik einnehmen. Wenn man überhaupt das Recht hat, in der großen Leistung des Misesschen Buches etwas Wesentliches zu kritisieren, so wäre es vielleicht die Tatsache, daß diese Tendenzen der Entwicklung in seiner ganzen Anlage nicht zum Ausdruck kommen können, und daß darum der Blick des Ganzen mehr auf die Vergangenheit und Gegenwart als auf die Zukunft der Wissenschaft gerichtet erscheint.

Aber solche Bedenken können nicht das Gefühl der Dankbarkeit mindern, welche das mathematische und physikalische Leserpublikum dem Herausgeber für seine mühevolle und überaus nützliche Arbeit schuldet. Ich hoffe, daß er die schwere Last, die er mit der Herausgabe des Werkes übernommen hat, auch in den nächsten Auflagen mit dem gleichen Geschick wird meistern können wie bei dieser. R. Courant, Göttingen.

KAYSER, H., **Tabelle der Hauptlinien der Linienspektra aller Elemente.** Berlin: Julius Springer 1926. VI, 198 S. 18 × 24 cm. Preis RM 24.—.

Herr Kayser, der Altmeister der Spektroskopie, hat den Freunden seiner Wissenschaft wiederum ein schönes und willkommenes Geschenk beschert. Jeder, der sich mit Spektroskopie oder Spektralanalyse praktisch beschäftigt, kennt die Tabelle der stärksten Spektrallinien aller Elemente, die im VI. Bande des Kayserschen Handbuches enthalten ist. Diese Tabelle ist fast unentbehrlich bei jeglicher spektroskopischer Beschäftigung und hat vielen Forschern ausgezeichnete Dienste geleistet, vor allem viel Zeit erspart. Aber da sie 1913 erschein, ist sie inzwischen leider veraltet und es ist bereits vielseitig der Wunsch nach einem modernen Ansprüchen genügenden Ersatz laut geworden. Dieser Wunsch ist nun in Erfüllung gegangen. Herr Kayser hat die große Mühe und Arbeit nicht gescheut, die mit der Neubearbeitung einer solchen Tabelle verknüpft ist, und legt uns nun in Form eines 200 Seiten starken Buches das neue Tabellenwerk vor. Schon dieser Umfang zeigt, daß gegenüber der alten Tabelle wesentliche Neuerungen eingetreten sein müssen. Diese bestehen zunächst einmal darin, daß nicht nur die stärksten Linien aufgenommen sind, sondern auch schwächere, wodurch sich die Gesamtzahl der Linien von 10 000 auf 19 000 erhöht. Das ist eine für die praktische Benutzung sehr ins Gewicht fallende Verbesserung. Außerdem ist der Wellenlängenbereich der Tabelle entsprechend den neuzeitlichen Fortschritten, sowohl nach dem ultraroten wie besonders nach dem extrem ultravioletten Spektralgebiete ganz wesentlich erweitert worden und erstreckt sich von 9,0850 μ bis zu 124 ÅE. Aber vielleicht von noch größerer Bedeutung wie diese Erweiterungen ist die Neubearbeitung der Wellenlängenwerte selbst. Selbstverständlich sind alle Wellenlängen in internationalen Ångström-Einheiten angegeben, das wichtigste aber ist wohl dies, daß Herr Kayser in dem Spektralgebiete von 10 000 bis 2000 ÅE., wo im allgemeinen mehrere Messungen vorliegen, Mittelwerte der Einzelbestimmungen unter kritischer Bewertung der einzelnen Messungen angibt. Man wird Herrn Kayser unbedingt das Recht zugestehen, seine außerordentlichen Erfahrungen auf dem Gebiete der spektroskopischen Wellenlängenmessung in diesem Sinne zu verwerten. Ob aber nicht vielleicht die persönliche Verknüpftheit mit den im Bonner Institut ausgeführten Messungen die Entscheidung über die letzten Dezimalen gelegentlich etwas zugunsten dieser Messungen beeinflußt hat, mögen berufenere Kenner dieser schwierigen Frage entscheiden. Jedenfalls dürften die richtigen Wellenlängenwerte innerhalb der angegebenen möglichen Fehlergrenze, nämlich ± 3 Einheiten der letzten im Wellenlängenwert angeführten Dezimale, bei der überwiegenden Mehrzahl der Linien tatsächlich liegen.

Neben der Wellenlänge steht dann das Symbol des Elementes, zu dessen Spektrum die Linie gehört. Hier ist eine Neuerung gegenüber der alten Tabelle insofern eingeführt, als dort, wo es bekannt ist, angegeben wird, ob die Linie zum Spektrum des neutralen Atomes (Bogenspektrum), oder des einfach, zweifach usw. ionisierten Atomes (Funkenspektren) gehört. Man wird hier den Wunsch nicht unterdrücken können, diese Angabe noch bei den Linien, deren Serieneinordnung bekannt ist, durch das Seriensymbol ergänzt zu sehen. Wir geben aber zu, daß dieser Wunsch zur Zeit noch unerfüllbar ist, weil eine einheitliche Terminologie für die Serienbezeichnung auch heute noch nicht existiert. Man darf aber wohl hoffen, daß die Zeit nicht mehr zu ferne ist, in der auch dieser Wunsch erfüllbar sein wird. Schließlich enthalten die Tabellen zu jeder Linie noch Intensitätsangaben, und zwar für Bogen, Funken und Geißlerrohr. Diese Angaben sind aber nicht nur cum grano salis, sondern, sagen wir, cum sacco salis zu verstehen. Denn erstens sind Intensitäten der Linien verschiedener Elemente ohne weiteres überhaupt nicht vergleichbar und zweitens beruhen alle Intensitätsangaben auf rohen Schätzungen, die dazu noch in ganz verschiedenen Skalen durchgeführt sind. Herr Kayser hat sich bei dieser Sachlage in einem schweren Dilemma befunden und geschwankt, ob er unter solchen Umständen überhaupt Intensitäten angeben soll. Daß er es doch getan hat, ist durchaus zu begrüßen, denn so unvollkommen diese Zahlen auch sein mögen, so kann man ihren Wert doch dahin kurz charakterisieren: sapienti sat. Zum Schluß darf nicht unerwähnt bleiben, daß die Ausstattung, die der Verlag Springer dem Buche gegeben

hat, als vornehm und zweckmäßig bezeichnet werden muß. Die Tabellen sind auf Schreibpapier gedruckt und neben ihnen ist so viel Platz gelassen, daß jeder Benutzer Ergänzungen leicht selbst eintragen kann. Sollte es aber nicht vielleicht auch möglich sein, daß der Verf. von Zeit zu Zeit solche Ergänzungen, an Hand deren man diese Eintragungen machen kann, gedruckt herausgibt? Das würde dem einzelnen Benutzer viel Mühe sparen und andererseits eine allzu frühzeitige Überalterung des Tabellenwerkes verhindern.

Wir sind überzeugt, daß dies neue Werk von Herrn KAYSER nicht nur den wissenschaftlich arbeitenden Spektroskopikern von großem Nutzen sein wird, sondern z. B. auch den Chemikern und Metallurgen, die sich mit der neuerdings mehr und mehr Beachtung findenden quantitativen Spektralanalyse zu beschäftigen haben. W. GROTRIAN, Berlin-Potsdam.

WEBER, A., **Die natürliche und künstliche Alterung des gehärteten Stahles.** Physikalische und metallographische Untersuchungen. Berlin: Julius Springer 1926. 76 S., 105 Abb. im Text und 12 Tafeln. 16 × 24 cm. Preis geh. RM 7.50, geb. RM 9.—.

Bekanntlich verändern die aus gehärtetem Stahl hergestellten Gegenstände bei gewöhnlicher Temperatur langsam ihre Abmessungen, sie „altern". Hierdurch wird ihre Verwendung für viele Präzisionszwecke, für die sie sich dank ihrer guten mechanischen Eigenschaften vorzüglich eignen, außerordentlich erschwert, und es besteht die dringende Aufgabe, sie durch geeignete Vorbehandlung (in erster Linie thermische) vor dem Gebrauch künstlich zu „altern" und damit ihre Neigung zu weiteren spontanen Formänderungen auszumerzen. Es ist nämlich bekannt, daß das Altern bei höherer Temperatur (50—150°) viel schneller als bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt.

Die erste Ursache der Formänderungen beim Altern wird wohl in den beim Abschrecken und Härten auftretenden Eigenspannungen liegen. Diese sind unbedingt ein technischer Mangel, der zu beseitigen ist. Eine andere Ursache der Unbeständigkeit des gehärteten Stahles besteht in einer sehr langsamen spontanen *Anlaßwirkung* bereits bei gewöhnlicher Temperatur. Hierbei erleiden die günstigen Festigkeitseigenschaften des gehärteten Stahles eine Einbuße, und diese Form des Alterns setzt deshalb die Qualität des Stahles herab. Das künstliche Altern muß nun so durchgeführt werden, daß die Eigenspannungen möglichst ohne Anlaßwirkung beseitigt werden. Da zur völligen Beseitigung von Eigenspannungen in Eisen und Stahl Temperaturen von 300—500° erforderlich sind, bei 100—150° jedoch bereits die Anfänge einer Anlaßwirkung sich unangenehm bemerkbar machen, so ist jene Aufgabe ohne Kompromisse unlösbar. Die bisherigen künstlichen Alterungsverfahren wenden deshalb, sei es eine dauernde Erwärmung auf mäßige Temperaturen (50—150°), sei es eine mit schnellen Abkühlungen intermettierende, je nach Art des Materials, an. Eine vollkommene künstliche Alterung, die den höchsten Präzisionsforderungen genügt, ist bisher nicht erreicht worden.

Diesem Problem der Alterung ist die vorliegende, experimentell sehr sorgfältige Studie gewidmet. Sie stellt einen Beitrag zu dieser Frage dar, die den Rang einer Dissertation, nicht jedoch einer abschließenden Monographie hat, wie der Verfasser es anzunehmen scheint. An 6 Kohlenstoff- und Spezialstählen wurden die Änderungen der Dichte, der Länge und der elektrischen Leitfähigkeit bei natürlicher und künstlicher Alterung bei 100—150° untersucht. Die künstliche Alterung bei diesen Temperaturen wird als vollständig betrachtet, der Härteverlust durch Anlaßwirkung beträgt ca. 6%. Die Frage, ob eine Erhitzung auf konstante Temperatur oder eine Temperaturwechselbehandlung vorzuziehen ist, wird nicht entschieden (die Bemerkungen des Verfassers zu dieser Frage sind nicht klar und nicht immer überzeugend). Die Technik der Messungen wird recht eingehend beschrieben, bei der Darstellung der Dichtemessungen ist jedoch die Entlüftung des Wassers nicht erwähnt, auch stimmt die Fehlerberechnung nicht ganz. Die metallographischen Betrachtungen bringen einige schöne Beispiele langsamer Entstehung von Anlaßstrukturen, scheinen aber in einem Falle (Abb. 87—89, 90) sicher fehlerhaft zu sein: solche Strukturänderungen sind bei so niedrigen Temperaturen höchst unwahrscheinlich. Die allgemeinen Schlußfolgerungen und theoretischen Erörterungen sind unklar und vielfach fehlerhaft: die Metallographie des Eisens beherrscht der Verfasser nicht. Auch der Stil weist vielfach logische Unsauberkeiten auf. Im Zusammenhang mit den Mängeln strukturtheoretischen Charakters erscheint es deshalb zweifelhaft, ob der Verfasser seinen Resultaten gegenüber immer die richtige kritische Stellungnahme gefunden hat. Recht auffallend — insbesondere für eine abschließende Studie — sind die sehr kurzen Literaturangaben.

G. MASING, Berlin.

Zuschriften.

Der Herausgeber hält sich für die Zuschriften nicht für verantwortlich.

Ein Umwandlungspunkt der Ammoniumsalze zwischen — 30 und — 40 Grad.

Aus Messungen der mittleren spezifischen Wärme war bekannt, daß alle untersuchten Ammoniumsalze eine Anomalie im Gebiet zwischen — 80° und 0° aufweisen. Der eine von uns zeigte dann am Ammoniumchlorid[1]) durch Messung der wahren spezifischen Wärme, daß es sich dabei um eine Umwandlung handelt, die nicht bei einer definierten Temperatur vor sich geht, sondern sich über ein gewisses Bereich erstreckt — in diesem Falle über das Gebiet zwischen — 30° und — 40°. Wir haben jetzt die wahren spezifischen Wärmen einer Reihe von Ammoniumsalzen untersucht und gefunden, daß sie sich ganz ähnlich dem Chlorid verhalten und daß der Temperaturbereich der Umwandlung nur unwesentlich vom Anion abhängt. Eine Untersuchung der Krystallstruktur oberhalb und unterhalb des Umwandlungsgebietes ergab keine Unterschiede. Die dilatometrisch gemessenen Volumänderungen sind außerordentlich klein, sie liegen immer unter 1%. Es zeigt sich also, daß, wie auch in der oben erwähnten Arbeit angenommen wurde, diese Erscheinungen einem Übergang des Ammoniumradikals in einen anderen Zustand entsprechen. Zur genaueren Feststellung der Natur dieses Übergangs sind Messungen einer Reihe physikalischer Eigenschaften, insbesondere der ultraroten Absorption, sowie der elektrischen und magnetischen Eigenschaften im festen und gelösten Zustande vorgesehen.

Bei dieser Gelegenheit wurde auch die Krystall-

[1]) F. SIMON, Ann. d. Phys. 68, 263—266. 1922.

struktur des Ammoniumjodids unterhalb des bekannten Umwandlungspunktes bei $-17°$ aufgenommen. Sie ergab sich, wie erwartet, vom Cäsiumchloridtyp — d. i. das Gitter, in dem die übrigen Ammoniumhalogenide bei gewöhnlicher Temperatur stabil sind — mit der Gitterkonstanten $a = 4{,}37$ Å, entsprechend einer Dichte von $d = 2{,}86$.

Berlin, den 3. August 1926.

F. Simon. Cl. v. Simson.

Das „Krystallisieren" bei der Dehnung und die Dispergierbarkeit hochmolekularer Substanzen.

In den Naturwissenschaften vom 18. Juni 1926 — die ich wegen einer längeren Reise eben erst zu Gesicht bekomme — stellen R. O. Herzog und Frl. D. Krüger die verschiedene Dispergierbarkeit des Kautschuks und der Cellulose in Parallele zu der von mir aufgefundenen Erscheinung[1]), daß Kautschuk erst bei der Dehnung ein Krystallspektrum bekommt, während bekanntlich Cellulose auch ohne Dehnung Krystallinterferenzen im Röntgenlicht zeigt. Sie verbinden damit die Theorie, daß bei Kautschuk die Affinitäten, welche die Moleküle (oder auch die Grundkörper des assoziierten Moleküls?) zusammenhalten, schwächer sind als bei Substanzen, die ohne Dehnung schon ein Krystallspektrum geben.

Es sei mir gestattet zu bemerken, daß ich grundsätzlich die gleiche Theorie schon vor einem Jahre in den Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **4** publiziert habe[2]). Ich habe den ungedehnten Kautschuk, der ein „amorphes" Röntgenspektrum gibt, verglichen mit den Zwischenzuständen zwischen amorph und krystallinisch, z. B. mit den mesomorphen Zuständen im Sinne G. Friedels[3]). Nach Friedel ist das Charakteristische dieser Übergangszustände darin gelegen, daß die Kräfte, die sonst im Krystall die Bausteine zu einem dreidimensionalen Gitter ordnen, hier zu schwach dazu sind, so daß bloß ein Zwischenzustand entsteht. Beim Kautschuk brauchen diese Kräfte dann die Unterstützung durch die Dehnung, damit die Bausteine in die Gitterstruktur einschnappen[4]). Ich sehe keinen Unterschied zwischen meiner damals gebrachten Auffassung und der vor kurzem von Herzog und Krüger publizierten Theorie.

Indessen tritt meiner Ansicht nach in den Ausführungen dieser Forscher dasjenige nicht genügend hervor, das ich für das Wesentliche in der Erscheinung halten möchte, nämlich, daß *bei der Entspannung die „Krystallinterferenzen" von selber wieder verschwinden* (und in sehr kurzer Zeit). Das haben neuerdings auch E. Hauser und H. Mark gefunden, die übrigens bei der Nachprüfung meiner Versuche überall zu den gleichen Versuchsergebnissen gekommen sind[1]). Dieses Wiederverschwinden des „Krystallspektrums" läßt sich bei genügend stark mastizierten Rohkautschuken und bei vulkanisierten Kautschuken regelmäßig beobachten; ein Bestehenbleiben der Dehnung und der „Krystallinterferenzen" wird nur bei bestimmten Rohkautschuken in nichtmastiziertem Zustande gefunden. Daß eine Substanz durch Dehnung auskrystallisiert, wäre ja nicht besonders interessant, sie könnte sich eben in einem übersättigten Zustande befunden haben. Aber die Tatsache, daß der Kautschuk bei der Entspannung zugleich wiederum „amorph" wird, scheint mir der wesentliche Punkt. Denn diese Tatsache führt zu der Vermutung irgendeiner besonderen *präexistenten Struktur im „amorphen" Zustande*, die erst bei der Dehnung zur „Krystallinität" und zur Faserstruktur wird. Wie hätte sonst jedes Kautschukmolekül das einzigartige „Gedächtnis", nach einer Dehnung der Substanz auf die zehnfache Länge genau seinen Platz zurückzufinden?

Wie gefährlich übrigens die Bestimmung der Dispergierbarkeit (der Diffusionskonstante) als Maß für die Intensität der gitterbildenden Kräfte ist, zeigen die inzwischen erschienenen grundlegenden Versuche von K. Hess[2]), aus denen hervorgeht, daß bei der Diacetylcellulose, bei der Triacetylcellulose und neuerdings auch bei der Methylcellulose die Verteilung in verdünnten Lösungen molekular-dispers ist, während konzentriertere Lösungen ein hohes Molekulargewicht ergeben. Es ist daher offenbar *die Dispergierbarkeit einer gleichen Substanz in vielen Fällen eine Funktion der Konzentration*, und von allerlei noch schlecht bekannten Einflüssen abhängig. Das wirft ein neues Licht auf das Ergebnis von Herzog und Krüger, nach denen unvorbehandelter Kautschuk sich molekular-dispers löst, aber nach Entfernung des Harzes sich nur zu viel größeren Micellen dispergieren läßt. Kann man unter diesen Umständen der Diffusionsmethode soviel Wert beimessen für die Bestimmung der Intensität der Gitterkräfte bzw. der Affinitäten?

Ich bin noch immer mit der Prüfung, welche andere stark dehnbare Substanzen ähnliche Erscheinungen geben, dauernd beschäftigt und werde bald über weitere Ergebnisse berichten. Änderungen im Röntgenspektrum bei der Dehnung, die bei der Entspannung verschwinden, scheinen bei vielen Substanzen vorzukommen, welche kautschukähnlich sind oder Gelstruktur besitzen. Aber meiner Erfahrung nach sind sie nirgends so ausgesprochen wie beim natürlichen Kautschuk.

J. R. Katz.

Bemerkung zu der Notiz von J. Koenigsberger „Optische Bestimmung der Dissoziationswärme der Halogene".

Die Ausführungen von Herrn Koenigsberger in dieser Zeitschr. **14**, 779, H. 33. 1926, bedürfen, soweit sie meine eigenen Messungen des Jodbandenspektrums

[1]) J. R. Katz, Röntgenspektrogramme von Kautschuk bei verschiedenen Dehnungsgraden (eine neue Untersuchungsmethode für Kautschuk und seine Dehnbarkeit), Chemiker-Ztg. **49**, 353. 1925 (25. April); Röntgenspektrographische Untersuchungen am gedehnten Kautschuk und ihre mögliche Bedeutung für das Problem der Dehnungseigenschaften dieser Substanz, Naturwissenschaften **13**, 411. 1925 (8. Mai); Über die Ursachen der Dehnbarkeit des Kautschuks I und II, Kolloid-Zeitschr. **36**, 300. 1925 und **37**, 19. 1925; Ist es immer möglich, eine scharfe Grenze zu ziehen zwischen amorphen und krystallinischen quellbaren Körpern? Gibt es Zwischenstufen? Quellung II, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **4**, 171. 1925.

[2]) S. 171—185.

[3]) Ann. de phys. **18**, 273—483. 1922. Dies kommt ungefähr überein mit dem, was O. Lehmann flüssigkrystallinische und fließend-krystallinische Zustände nannte.

[4]) S. 178. Für eine Diskontinuität, für ein Einschnappen spricht die von mir gefundene, neuerdings von E. Hauser und H. Mark bestätigte Tatsache, daß die „Krystallinterferenzen" erst von einer bestimmten Dehnung an sichtbar werden.

[1]) Kolloidchem. Beih. Juni 1926.

[2]) K. Hess, Ann. d. Chem. **448**, 99. 1926; Naturwissenschaften **14**, 435. 1926; Kolloidchem. Beih. (Ambronn-Festschrift), August 1926.

berühren, zweier Berichtigungen: 1. Sämtliche Kantenformeln in der betr. Arbeit (Ann. d. Phys. **71**, 104. 1923) sind lediglich auf Grund eigener Messungen berechnet worden, die ich an Aufnahmen von mehr als 100 Kanten mit einem großen 6-m-Konkavgitter (2 ÅE/mm) gemacht habe. Die Messungen von W. F. MEGGERS und C. G. PETERS waren mir unbekannt. 2. Die Bestimmung der Konvergenzstelle λ 4995 beruht nicht etwa, wie Herr KOENIGSBERGER meint, auf Extrapolation irgendeiner Kantenformel — deren Anwendbarkeit hier in der Tat fraglich erscheint — sondern auf direkter Beobachtung. Wie ich in meiner Arbeit hervorgehoben habe, erscheinen bei λ 4995 zum ersten Male Anzeichen einer Auflösung der kontinuierlichen Absorption in Banden. λ 4995 stellt also eine *obere* Grenze für die Konvergenzstelle dar, sie kann sehr wohl noch etwas kurzwelliger sein, aber jedenfalls nicht langwelliger, besonders kann sie nicht bei λ 5065 liegen, wo schon deutlich die Kantenfolge zu erkennen ist! Hiermit dürften sich aber auch die Überlegungen erübrigen, die Herr KOENIGSBERGER daran anknüpft. Ich kann auch nicht so recht einsehen, weswegen die Konvergenzstelle unbedingt beim Absorptionsmaximum liegen soll. Da für den ganzen Intensitätsverlauf doch vorwiegend statistische Gesetze gelten, so ist auch zu erwarten, daß kontinuierliche Absorption und Bandenabsorption in diesem Gebiete sich überlagern. Bemerkt sei auch noch, daß die Serieneinordnung von W. KILCHLING nicht ganz zutreffend ist, da ihm nicht die von mir benutzte Dispersion zur Verfügung gestanden hat, und Feinheiten in der Struktur dieses linienreichen Spektrums dadurch verlorengegangen sind.

Z. Zt. Schwarzow, den 14. August 1926.

R. MECKE.

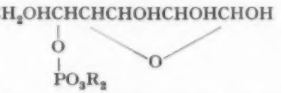
Die Rolle der Phosphate bei der Zuckerdissimilation.

In der interessanten Zuschrift OTTO MEYERHOFS „Über die enzymatische Spaltung des Traubenzuckers und anderer Hexosen im Muskelextrakt" im Hefte vom 6. August schließt der genannte Forscher, daß eine Umdeutung und Neuformulierung der HARDEN-YOUNGschen Gärungsgleichungen notwendig sei. Dies gibt uns Veranlassung, darauf hinzuweisen, daß wir auf Grund einer kritischen Betrachtung der vorhandenen Literatur vor einiger Zeit ebenfalls eine Abänderung der betreffenden Gleichungen vorgeschlagen haben[1]).

Da unsere Formulierung noch in wesentlichen Punkten von derjenigen MEYERHOFS abweicht, möchten wir kurz darüber berichten, was um so mehr berechtigt scheint, weil die neuen von MEYERHOF mitgeteilten Ergebnisse vorzüglich mit unserer Auffassung in Übereinstimmung zu bringen sind. Für die Dokumentation unserer Ansichten müssen wir jedoch auf unsere eben zitierte Abhandlung hinweisen.

Bekanntlich findet nach der üblichen HARDEN-YOUNGschen Formulierung bei der alkoholischen Gärung *eines* Zuckermoleküls eine Phosphorylierung eines *zweiten* Zuckermoleküls statt.

Genau wie MEYERHOF dies jetzt auch macht, haben auch wir geschlossen, daß für den dissimilatorischen Zerfall eines Zuckermoleküls eben die vorangehende Phosphorylierung *desselben* Moleküls eine notwendige Bedingung ist. Während nun die meisten Untersucher, wie z. B. H. VON EULER[2]) der Ansicht sind, daß die normale Glucose vorangehend an der Phosphorylierung eine Umlagerung in eine labile Modifikation (Bio-Glucose, γ-Glucose usw.) erfährt, meinen wir daß es eben die Phosphorylierung ist, welche die normale Glucose in den ROBISONschen hexose*mono*-phosphorsauren Ester, worin die Glucose in die γ-Modifikation vorliegt, überführt. Wir haben dabei die große Wahrscheinlichkeit betont, daß dem letztgenannten Ester die folgende Konfiguration zukommt:



Weitere Überlegungen haben uns dazu geführt, den Gesamtvorgang der alkoholischen Gärung der Hexosen auf folgende Teilprozesse zurückzubringen:

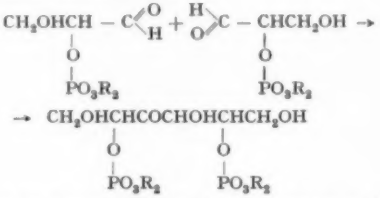
$$C_6H_{12}O_6 + PO_4R_2H = C_6H_{11}O_5(PO_4R_2) + H_2O \quad (I)$$
$$C_6H_{11}O_5(PO_4R_2) = C_3H_6O_3 + C_3H_5O_2(PO_4R_2) \quad (II)$$
$$C_3H_6O_3 = CO_2 + C_2H_6O \quad (IIIa)$$
$$C_3H_5O_2(PO_4R_2) + H_2O = C_3H_6O_3 + PO_4R_2H \quad (IIIb)$$

wobei das nach Gleichung (IIIb) freigekommene $C_3H_6O_3$ ebenfalls einer Umlagerung nach Gleichung (IIIa) unterliegt.

Dieses Schema läßt sich auch für die Hexosedissimilation während der Muskelkontraktion verwerten, nur mit dem Unterschiede, daß in diesem Falle anstatt der gegebenen Gleichung (IIIa) eine Isomerisation des $C_3H_6O_3$ in Milchsäure stattfindet.

Die gegebene Formulierung hat uns nun auch zu einer ungezwungenen Erklärung des Ursprunges der sowohl bei der alkoholischen Gärung wie auch bei der Zuckerdissimilation im Muskelgewebe in bestimmten Fällen auf den Vordergrund tretenden Hexose*di*phosphorsäure geführt. Während MEYERHOF meint, daß in der ersten Periode zwei Zuckermoleküle phosphoryliert werden, wobei das eine Estermolekül rasch zerfällt und das zweite Estermolekül „sich als Hexose*di*phosphorsäure stabilisiert", entsteht die Hexose*di*phosphorsäure unserer Ansicht nach durch eine Kondensation des unter Umständen angehäuften triosephosphorsauren Esters.

Auf die großen Vorzüge unserer Auffassung kann hier nicht näher eingegangen werden, wir beschränken uns daher darauf hinzuweisen, daß nach Analogie der von NEUBERG für die verschiedensten biochemischen Agentia nachgewiesenen Acetoinkondensation des Acetaldehydes (Karboligasewirkung) eine Kondensation des triosephosphorsauren Esters nach folgender Gleichung durchaus annehmlich ist:



Hier ist also zum ersten Male eine präzisere Vorstellung der Konfiguration der Hexosediphosphorsäure

[1]) Unsere diesbezügliche Abhandlung wurde in der Sitzung der „Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam" vom 30. Januar 1926 vorgelegt. Vgl.: Proc. of the roy. acad. Amsterdam **29**, 322. 1926.

[2]) H. VON EULER und R. NILSSON, Zeitschr. f. physiol. Chem. **148**, 211. 1925: H. VON EULER und E. BRUNIUS, Svensk Kemisk Tidskrift, **37**, 301. 1925 (S. A.).

gegeben, welche mit allen verfügbaren Daten in gutem Einklang steht.

Es kommt uns nun vor, daß auch die neuen experimentellen Ergebnisse MEYERHOFS vorzüglich mit unserer Auffassung übereinstimmen. Dies möge folgenderweise erläutert werden.

Während wir ganz die Ansicht MEYERHOFS teilen möchten, daß es in der intakten Hefe oder im intakten ruhenden Muskel gar nicht zu einer Anhäufung von Hexosediphosphorsäure kommt, bleibt es im Gedankenkreis dieses Forschers dunkel, warum unter den von ihm eingehaltenen Bedingungen die Menge des gebundenen Phosphates nahezu äquivalent ist zur Menge der gebildeten Milchsäure. Es ist doch nicht einzusehen, warum im betrachteten Falle das Verhältnis des labilen Esters zu dem sich stabilisierenden fast gerade 1 auf 1 sein soll, während doch im intakten Muskel diese Stabilisation völlig unterbleibt.

Für unsere Auffassung dagegen ist es eine logische Folgerung, daß in den Fällen, worin die Phosphatasewirkung ganz oder fast ganz ausgeschaltet ist, für jedes Molekül gebundenen Phosphates *wenigstens* ein Molekül Milchsäure entsteht.

Wir möchten diese Gelegenheit benützen, um schließlich noch zu bemerken, daß wir erst nachträglich erblickt haben, daß auch von EULER[1]) in letzter Zeit dazu übergegangen ist, eine Entstehung der Hexosediphosphorsäure aus Triosemonophosphorsäure anzunehmen, ohne jedoch über die Kondensationsweise sowie über die Konfiguration des Kondensationsproduktes in eine nähere Vorstellung zu treten[2]).

[1]) H. VON EULER, Chemie der Enzyme I. Teil, 3. Aufl., S. 336. 1925.

[2]) Durch eine Abbhandlung F. F. NORDS (Chemical Reviews 3, 41. 1926) werden wir eben aufmerksam gemacht auf die Tatsache, daß auch D. L. RAYMOND (Proc. Nat. Acad. of Sciences II, 622. 1925) eine ähnliche Erklärung für die Bildung der Hexose*di*phosphorsäure gibt. Außerdem hat das Gärungsschema dieses Untersuchers in vielen Hinsichten Übereinstimmung mit dem unsrigen. Doch fehlt auch in der zitierten Abhandlung jede nähere Vorstellung der Konfiguration der verschiedenen phosphorsauren Ester. *[Anmerkung während der Korrektur].*

Während wir die Phosphorylierung des Glucosemoleküls als notwendige Bedingung für den Zuckerzerfall sehen, betrachtet der schwedische Forscher die *direkte* Bildung eines triosephosphorsauren Esters als eine allerdings ebenfalls unumgängliche Begleiterscheinung der Zuckerspaltung. Wir möchten jedoch unserer Auffassung den Vorzug geben, weil unter Umständen die Phosphorylierung unabhängig von der alkoholischen Gärung vor sich gehen kann, und MEYERHOF für die Zuckerdissimilation in der Muskulatur gerade Ähnliches berichtet[1]). Außerdem gibt unsere Ansicht, im Gegensatz zu derjenigen von EULERS, eine ungezwungene Erklärung für die Bildung der von ROBISON bei der Zymasegärung nachgewiesenen Hexose*mono*phosphorsäure.

Versuche zur näheren direkten experimentellen Bestätigung der von uns angenommenen Gärungsgleichungen sind schon mit gutem Erfolge vorgenommen. Darüber wird an anderer Stelle berichtet werden.

Delft, Laboratorium für Mikrobiologie der Technischen Hochschule, den 13. August 1926.

A. J. KLUYVER und A. P. STRUYK.

[1]) O. MEYERHOF, Naturwissenschaften 14, 757. 1926. 2. Zuschrift.

Physikalische und Technische Mitteilungen.

Zur Frage Gold aus Quecksilber. Die im Forschungslaboratorium der Siemens & Halske A.-G., und der Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H. angestellten Untersuchungen zur Frage „Gold aus Quecksilber"[1]) erstreckten sich in der Hauptsache auf elektrische Entladungen bei Anwesenheit von Quecksilber, Quecksilberdestillation und analytischen Nachweis von Gold in Quecksilber.

Die Destillation des Quecksilbers. Bei der Destillation des Quecksilbers gibt es außer dem Übergang des Goldes auf Grund seines eigenen Dampfdruckes noch 2 Möglichkeiten, unter denen es in das Destillat gelangt. Erstens in Destillationsapparaten, die bei mangelhaftem Vakuum oder dauerndem Zutritt von Luft arbeiten. Hier erfolgt der Übergang auf folgende Weise: Das verdampfende Quecksilber bildet im Verlaufe der Destillation an der Oberfläche Häute, die aus Oxyden und Nitriden seiner Verunreinigungen bestehen. Diese reichern sich an, adsorbieren, solange sie das Quecksilber benetzen, Gold oder Goldamalgam und werden schließlich als fein verteilte voluminöse Partikelchen durch den Dampfstrahl in das Destillat befördert. Alle Destillationsapparate, die mangelhaft dichtende Schliffe besitzen, sind deshalb ungeeignet. Zweitens bei der Hochvakuumdestillation auf Grund elektrostatischer Vorgänge: Betrachtet man ein unmittelbar in der Nähe der verdampfenden Quecksilberoberfläche kondensiertes Quecksilbertröpfchen (erste Fraktion) an der Glaswand des Destillationsapparates, so ist es dem Glas gegenüber berührungselektrisch aufgeladen. Auf Grund seiner elektrischen Ladung wird es eine Vereinigung mit weiteren gleichnamig aufgeladenen Quecksilber-

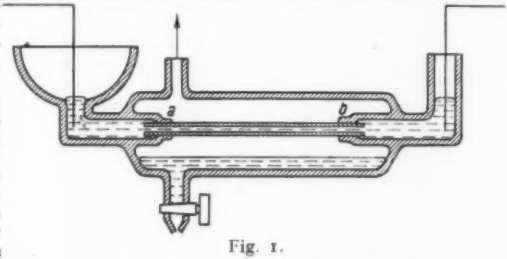


Fig. 1.

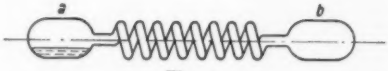


Fig. 2.

partikelchen verhindern, diese gegebenenfalls wieder abstoßen und als kleine Schwebekörperchen durch den Dampfstrahl in das Destillat gelangen lassen.

Unter Berücksichtigung dieser beiden Möglichkeiten des Goldüberganges wurden zwei Destillationsanordnungen gewählt, bei denen im Destillat kein Gold nachgewiesen werden konnte. Die eine Anordnung besteht aus einem Rohr, dessen Wandungen für Quecksilberdampf durchlässig, für flüssiges Quecksilber dagegen

[1]) Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus dem Siemenskonzern V. Band, 1. Heft. 1926.

undurchlässig sind. Das mit Quecksilber gefüllte Rohr wird elektrisch geheizt, wobei das Quecksilber in Dampfform in das das Rohr umgebende evakuierte Gefäß gelangt (Fig. 1). Die andere Anordnung besteht im Prinzip aus 2 Gefäßen, die durch eine Glasspirale verbunden sind (Fig. 2). In das Gefäß *a* wird Quecksilber gefüllt, das ganze evakuiert und abgeschmolzen. Hierauf wird die Vorrichtung horizontal in einem elektrischen Ofen in der Weise geheizt, daß das mit Quecksilber gefüllte Gefäß *a* auf 160° erwärmt, während es zum zweiten Gefäß *b* ein Temperaturgefäß von 100° durchlaufen wird. Das Quecksilber destilliert von *a* in die erste Windung, verschließt dieselbe, destilliert in die zweite und so fort. Der Ofen wird entsprechend der Beheizung und der Windung der Spirale so gedreht, daß die Einzelkondensate in der Spirale stets wieder nach *a* zurückbefördert werden. Man erreicht durch diese Anordnung eine Reihe von Einzeldestillationen im Hochvakuum, ohne daß Spritzer oder Oxydteilchen von einem Raum in den übernächsten

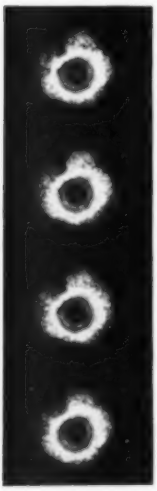


Fig. 3.

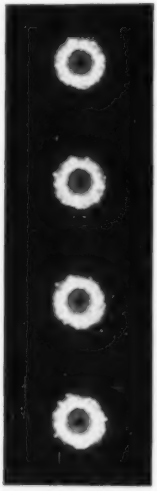


Fig. 4.

Fig. 5.

Fig. 6.

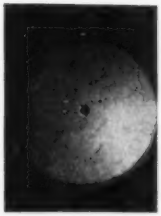


Fig. 7.

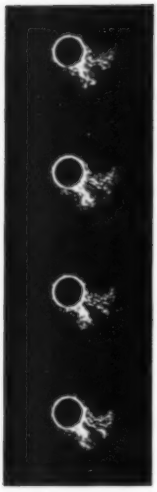


Fig. 8.

Fig. 9.

Fig. 10.

Fig. 11.

gelangen können. Quecksilber, das in dieser Anordnung destilliert war, zeigte weder im Glühkathodenversuch, noch in einem kleinen, aus Quecksilber und Wolfram bestehenden Unterbrecher eine Spur von Gold.

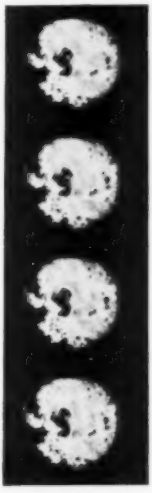


Fig. 12.

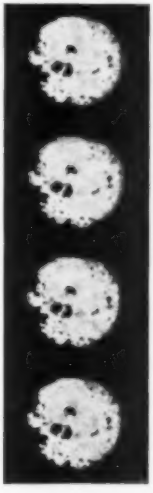


Fig. 13.

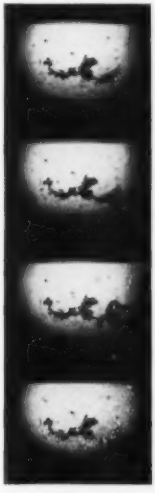


Fig. 14.

Fig. 15.

Fig. 16.

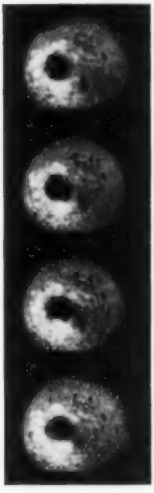


Fig. 17.

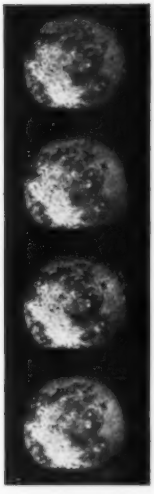


Fig. 18.

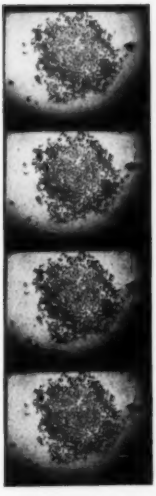


Fig. 19.

Der analytische Nachweis von Gold in Quecksilber

Die analytischen Untersuchungen, die bis zu einem gewissen Zeitpunkt in einem chemischen Laboratorium durchgeführt waren, wurden in einem eigens für diese Zwecke hergerichteten Hilfslaboratorium in einem neuerbauten Hause fortgesetzt, in dem noch nie mit Gold und anderen, die Analyse störenden Chemikalien gearbeitet worden war. Hier wurde die von den Herren Miethe und Stammreich angegebene Methode zum Nachweis von Gold in Quecksilber nachgeprüft und festgestellt, daß dieselbe geeignet ist, Gold bis $^1/_{100\,000}$ mg zu erfassen, vorausgesetzt jedoch, daß sie unter ganz bestimmten Versuchsbedingungen durchgeführt wird.

Über die Vorgänge bei der Auflösung des Quecksilbers in Salpetersäure nach dieser Methode gibt der bei Zeiss in Jena im Laboratorium des Herrn Prof.

Dr. SIEDENTOPF aufgenommene Film näheren Aufschluß. Der Film zeigt die einzelnen Vorgänge bei der Auflösung reinen und goldhaltigen Quecksilbers, bei der das Gold quantitativ erfaßt wird (Langsame Auflösung des Quecksilbers in 40—60proz. Salpetersäure bei Temperaturen von 20—40°). Er zeigt ferner aber auch die Möglichkeiten, unter denen das Gold im Quecksilber bei der Auflösung in zu konzentrierter Salpetersäure oder bei Anwesenheit von Verunreinigungen übersehen bzw. der Goldgehalt unterschätzt werden kann.

Die folgenden Filmaufnahmen zeigen einige der wichtigsten Auflösungsvorgänge. Fig. 3 und 4: Auflösung von Quecksilber mit $^1/_{10}$ mg Gold. Die Auflösung geht unter starker Stickoxydentwicklung vor sich. Fig. 5: Unter stürmischer Gasentwicklung geht das letzte Quecksilber in Lösung. Das bereits erstarrte Amalgam zeigt keine kugelförmige Gestalt mehr. Fig. 6 zeigt den Rückstand von $^1/_{10}$, Fig. 7 den Rückstand von $^1/_{50}$ mg Gold. Das Gold besteht aus einem Gefüge vieler kleiner Krystalle. Fig. 8: Auflösung von Quecksilber mit $^1/_{10}$ mg Gold in zu konzentrierter Säure. Bevorzugtes Lösungsgebiet. Fig. 9: Infolge der örtlichen Konzentrationszunahme des gebildeten Mercuronitrats ist Krystallausscheidung erfolgt, die den am Rande des Salzes liegenden Quecksilbertropfen bei weiterer Auflösung unter ständiger Salzbildung zur Seite verdrängt. Fig. 10: Durch Mercuronitratsalze völlig eingeschlossener Quecksilbertropfen. Fig. 11 und 12: Die im Quecksilber befindlichen größeren Goldkrystalle werden durch das entstandene Mercuronitrat umschlossen. Fig. 13: Nach Auflösung des letzten Quecksilbers liegt das Gold innerhalb des Mercuranitratsalzes in feiner Verteilung vor. Fig. 14: Gestalt des Goldrückstandes nach Auflösung des Salzes. Fig. 15: Auflösung eines Quecksilbertropfens mit $^1/_{10}$ mg Gold und Spuren von Eisen unter stürmischer Gasentwicklung. Fig. 16 und 17: Infolge der Anwesenheit des Eisens wird bereits zu Beginn des Auflösungsvorganges Eisen und Gold aus dem sich auflösenden Quecksilber herausgeschleudert, bis in Fig. 18 ein völliges Zerspratzen des sich auflösenden Körpers sichtbar wird. Fig. 19: Der Goldrückstand von $^1/_{10}$ mg nach Auflösung des Quecksilbers.

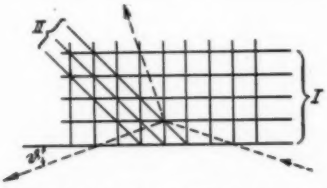
Nach Erkenntnis der analytischen Vorgänge zum Nachweis von Gold im Quecksilber sowie der Destillationsmethoden wurde eine Nachprüfung des Quecksilbers aus den Versuchen vorgenommen, die positiv verlaufen waren und, bei der Probeentnahme dieser aufbewahrten Proben in manchen Fällen Gold, in manchen keins gefunden. Diese Erscheinung führte zu folgender Überlegung: Unter gewissen Bedingungen können kleine, im Quecksilber vorhandene Mengen Gold bei der Auflösung in der Salpetersäure übersehen werden oder aber der Goldgehalt einer Quecksilberprobe unterschätzt werden. Es gibt nun verschiedene physikalische Vorgänge, unter denen diese kleinen Goldmengen dem analytischen Nachweis zugänglich werden. Betrachten wir ein kleines in Quecksilber eingetauchtes Stückchen Gold, so wird sich dieses langsam darin auflösen. Wirft man aber ein kleines, vollkommen amalgamiertes Goldstückchen auf eine Quecksilbereroberfläche, so sinkt es nur dann zu Boden, wenn seine Größe ausreicht, um die von ihm verursachten Änderungen der Oberflächenspannung zu überwinden. Enthält das Quecksilber noch Beimengungen, die die Neigung haben, an der Oberfläche des Quecksilbers Häute zu bilden, so wird die Auflösung des Goldes an der Oberfläche langsamer von statten gehen, das Gold wird sogar teilweise an den an der Oberfläche befindlichen, aus Oxyden und Nitriden der metallischen Beimengungen bestehenden Häuten adsorbiert bleiben. Untersucht man nun goldhaltiges Quecksilber, bei dem das Gold der Analyse entgangen ist, nach längerem Stehen, so zeigt sich an einzelnen Stellen des Gefäßes eine Anreicherung des Goldes, das jetzt analytisch erfaßt werden kann. Das Gold ist durch das Stehenlassen inhomogen verteilt, und zwar findet man den größten Teil an der Gefäßwand und an den Stellen, wo sich Häute bilden können. Die Bedingungen für eine Hautbildung, die als Absorptionszentren für kleine, in Quecksilber gelöste Goldmengen betrachtet werden können, sind um so ausgesprochener, je höher die Temperaturen und die damit verbundenen Konvektionsströmungen im Quecksilber sind, ferner bei Anwesenheit von Sauerstoff und leicht oxydierbaren Metallen. Dieses ist nun der Fall bei fast jeder Versuchsanordnung, bei der das Quecksilber elektrischen Entladungen ausgesetzt wird und besonders da, wo der Temperaturwechsel und die damit verbundenen Konvektionsströmungen im Quecksilber groß sind. Kommt dann ferner bei Gold im Quecksilber noch eine Wanderung des Goldes unter dem Einfluß des elektrischen Stromes hinzu, wie es bei Kalium und Natrium nachgewiesen werden konnte, so ist die elektrische Entladung die günstigste Bedingung um kleine, im Quecksilber vorhandene Goldmengen der Analyse zugänglich zu machen. Dafür sprechen auch ganz besonders die Versuche, bei denen nach der elektrischen Behandlung des Quecksilbers die Hauptmenge des Goldes an irgendeiner Stelle örtlich konzentriert, beispielsweise in unmittelbarer Nähe der Oberfläche eines Lichtbogens nachgewiesen werden kann. E. DUHME und A. LOTZ.

Aufhellungslinien im Röntgenspektrum. Bei einer größeren Anzahl von Röntgenspektrogrammen verschiedenster Substanzen wurde vom Verfasser und seinen Mitarbeitern[1]) auf dem dunklen kontinuierlichen Spektralgrund eine helle Linie beobachtet, scheinbar eine Absorptionslinie. Daß es nur *scheinbar* eine solche ist, zeigte die von der Natur der strahlenden oder absorbierenden Substanz unabhängige Lage: Bei Verwendung von Steinsalz als Gitterkrystall liegt die Linie bei einer Wellenlänge (λ) von 1,778 Å, nahe der FeKβ_1-Linie. Nach der BRAGGschen Reflexionsbedingung $\lambda = 2\,d \sin\vartheta$ entspricht der Wellenlänge λ bei gegebener Gitterkonstante d (für NaCl $d = 2{,}814$ Å) stets ein bestimmter Reflexionswinkel ϑ; hier ergibt sich für ϑ ein Winkel, dessen tg genau $= {}^1/_3$ ist. Auch bei Sylvin, das ein dem Steinsalz gleiches (einfaches kubisches) Gitter besitzt, allerdings mit anderer Gitterkonstante, findet sich eine helle Linie, zwar bei einer anderen Wellenlänge aber bei demselben Reflexionswinkel (tg $\vartheta = {}^1/_3$). Bei anderen Krystallen hat sie andere Lagen. Beim Steinsalz ergab die Suche nach analogen Linien in anderen Gebieten des Spektrums nur noch eine für tg $\vartheta = {}^1/_7$[2]).

[1]) O. BERG, Über neue Beobachtungen bei der Reflexion von Röntgenstrahlen am Krystallgitter. (Zum Teil nach Versuchen gemeinsam mit H. BEUTHE, R. KLEIN und H. TH. MEYER.) Wissenschaftl. Veröff. a. d. Siemens-Konzern **5**, 89—118. 1926.

[2]) Nach Abschluß der hier besprochenen Mitteilung wurde der Verfasser von Herrn EWALD darauf aufmerksam gemacht, daß die Linien bereits anderen Beobachtern bekannt waren und auch die Grundlage für ihre Erklärung angegeben worden ist. Siehe darüber eine Diskussionsbemerkung von E. WAGNER und einen Hinweis von P. P. EWALD auf der Tagung in Nauheim (Phys. Zeitschr. **21**, 618 und 633. 1920), sowie eine Mitteilung von O. B. OVERN unter dem Titel: An absolute scale of x-ray wave lengths (Phys. Rev. **18**, 350—355. 1921). O. findet auch eine Linie für tg $\vartheta = {}^1/_{13}$, keine für tg $\vartheta = {}^1/_3$.

Die Erklärung der beobachteten Linien, deren Durchführung und Prüfung den Hauptteil der vorliegenden Untersuchung ausmacht, möge am Beispiel des Steinsalzkrystalles erläutert werden. Dessen Krystallgefüge läßt sich kennzeichnen als ein räumliches Netz mit kubischen Maschen. Die Eckpunkte dieser dem äußeren Spaltwürfel parallel orientierten Elementarwürfel sind abwechselnd mit Na- und Cl-Atomen besetzt. Um die Reflexionswirkung dieses Raumgitters bei der Erzeugung eines Röntgenspektrums zu verstehen, kann man nach BRAGG *die* Atome zusammenfassen, die in je einer zu den makroskopischen Spaltebenen parallelen „Netzebene" enthalten sind. Jede dieser Ebenen kann als reflektierend angesehen werden. Ihre Gesamtwirkung summiert sich wie beim optischen Glasplattensatz zu einer Art Reflexion, die der BRAGGschen Bedingung entspricht. Die Raumgitterpunkte der Na- und Cl-Atome lassen sich aber auch auf viele andere Arten zu Netzebenenscharen gruppieren, z. B. in Ebenen, die der Rhombendodekaëderfläche parallel sind (s. die Ebenen II der schematischen Abbildung). Diese Netzebenen können ebenfalls als reflektierende Ebenen angesehen werden. Sie spalten vom einfallenden Strahl Teilbündel ab. Danach wird dieser vom Krystall in eine Reihe von Teilbündeln gespalten (Laue-Diagramm), die im allgemeinen verschiedene Wellenlänge haben; jedoch finden sich auch einzelne Bündel gleicher Wellenlänge. Solch ein Fall ist in der Figur schematisch dargestellt. Die Netzebenenschar II reflektiert dort in das



Krystallinnere hinein ein Teilbündel des einfallenden Strahles von derselben Wellenlänge wie die Würfelfläche I nach außen. Beide Bündel teilen sich in die von der Wellenlänge λ zur Verfügung stehende Strahlenmenge, schwächen sich also gegenseitig. In einem mit den Reflexen der Würfelfläche I erzeugten Spektrum erscheint also an der Stelle, die der Figur entspricht ($\operatorname{tg}\vartheta = {}^1/_3$), im Spektrum eine Aufhellung, die eingangs erwähnte Aufhellungslinie.

Zur Prüfung der hier angedeuteten Erklärung erschien das vorliegende Beobachtungsmaterial (2 Linien, bei $\operatorname{tg}\vartheta = {}^1/_3$ und $= {}^1/_7$) allerdings etwas dürftig. Die Beobachtung, daß die Aufhellungslinie eine andere Krümmung besitzt als die Spektrallinien, wies auf einen Weg, auf dem es gelang, das Beobachtungsgebiet wesentlich zu erweitern. Geometrische Überlegungen ließen erwarten, daß eine Verschiebung der Aufhellungslinie eintreten müsse, wenn man den Steinsalzkrystall bei den Spektralaufnahmen aus seiner normalen Stellung um eine zur reflektierenden Würfelfläche senkrechte Achse herausdreht. Da diese Ebene dabei erhalten bleibt, bleibt auch das eigentliche Spektrum ungeändert. Dagegen zeigte eine Reihe von Spektralaufnahmen mit schrittweise herausgedrehtem Krystall, daß die Aufhellungslinien mit der Drehung des Krystalls zu wandern beginnen, wobei sie sich gegen die Spektrallinien schräg und schräger stellen. Die Wanderung ließ sich durch das ganze Spektrum hindurch verfolgen, wobei aus geometrischen Gründen mit einem Spalt von sehr kleiner Längsausdehnung gearbeitet werden mußte. Dabei wurde außer den anfangs beobachteten Linien eine Reihe von neuen Linien aufgefunden, die sich mit den alten und unter einander in mannigfacher Weise kreuzen. Interessant ist beim Steinsalz das Überwiegen mehrfacher Kreuzungspunkte von 3—6 Linien.

Dies scheinbar schwer zu entwirrende Liniensystem ließ sich auf der angedeuteten Grundlage völlig erklären. Die Methode des reziproken Gitters erwies sich als sehr geeignet, um einen Überblick über das System der Aufhellungslinien zu gewinnen. Die Durchführung der geometrischen Betrachtungen für ein einfaches kubisches Gitter ergab eine Reihe von Aufhellungslinien, die sich mit abnehmender Intensität beliebig fortsetzen läßt. Die hellsten dieser berechneten Linien entsprechen den beobachteten; diese sind ihrerseits sämtlich in den berechneten enthalten. Sie verdanken ihre Entstehung der aufhellenden Wirkung der dichtest mit Atomen besetzten Netzebenen, deren MILLERsche Indizes die Zahl 2 nicht überschreiten. Der Aufhellungswirkung unterliegen solche Strahlen, die im Krystall vor dem Wiederaustritt in bestimmten gegen das Gitter festliegenden leicht angebbaren Ebenen verlaufen („ausgezeichneten Ebenen"). Für Krystallgitter allgemeiner Art bedürfen die vorliegenden Betrachtungen einer sinngemäßen Erweiterung. O. BERG.

Elektronenisomerie und Ausbildung von Röntgenspektren. (R. SWINNE, Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konzern **5**, 80/8, 1926.) In jüngster Zeit ist durch MAIN SMITH, STONER, LANDÉ und W. PAULI jr. die quantentheoretische Deutung des periodischen Systems der Elemente zu einem gewissen Abschluß gebracht worden (vgl. den zusammenfassenden Bericht des Verfassers in der Zeitschr. f. techn. Phys. **7**, 166/80, 205/216. 1926). Hierbei erscheinen die den positiven Atomkern umgebenden Elektronen zu Gruppen zusammengefaßt, wobei ihre stationären Bahnen durch 4 verschiedene Quantenzahlen n, k, j und m charakterisiert werden, zwischen welchen gewisse zahlenmäßige Beziehungen vorhanden sind. Während über die Zuordnung von Quantenzahlen für die Elektronen der Elemente zu Beginn und am Ende der verschieden langen Perioden keine Zweifel vorliegen, ist man noch nicht im klaren hinsichtlich der „Valenzelektronen" bei den Übergangs- oder Nebenfamilienelementen der langen Perioden (d. h. der Fe-, der Pd-, der Pt-Gruppen, der seltenen Erden und der letzten Elemente nach Th).

Verfasser hatte bei diesen Elementen in einem Bunsentagvortrag 1925 (vgl. die Naturwissenschaften **13**, 640. 1925), allgemein die Möglichkeit verschiedener Unterteilungen der Valenzelektronen als „Elektronenisomerie" behandelt. Somit wurde bei diesen Elementen das Vorhandensein von verschieden durch Quanten- und Besetzungszahlen charakterisierten Elektronenteilgruppen geringer Ablösungsarbeit angenommen. Nach dem Verfasser zeigt sich diese Isomerie nicht nur im Vorkommen verschiedener optischer Terme, sondern auch im Vorhandensein verschiedener magnetischer Zustände oder verschiedener Magnetonenzahlen bei Metallen oder Salzen und dgl. dieser Elemente (sowohl im krystallisierten, als auch im gelösten Zustande), in der Passivierbarkeit dieser Metalle, in einer besonderen Eignung ihrer selbst oder ihrer Verbindungen zu katalytischer Wirkung u. a. Kurz vor dem Vortrag des Verfassers oder bald nachher sind *einzelne* dieser Verknüpfungen der erwähnten physikalischen oder physikalisch-chemischen Eigenschaften mit so einem variierbaren Elektronenaufbau dieser Stoffe auch von anderer Seite ausgesprochen worden; hierüber wird im ersten Teil der vorliegenden Mitteilung eine kritische Übersicht gegeben.

Im 2. Teil wird auf die Ausbildung der Röntgenserienspektren innerhalb des periodischen Systems eingegangen. Bekanntlich entspricht einer jeden Elektronenanordnung im Atom eine bestimmte Ablösungsenergie eines Elektrons und damit auch ein Röntgenserienterm. Zur Charakterisierung der letzteren genügen aber die 3 Quantenzahlen n, k und j, so daß bei solchen Elektronenisomeren, bei welchen nur die magnetische Quantenzahl m verschiedene Werte aufweist, übereinstimmende Röntgenserien (nach dem jetzigen Stande der Röntgenspektrentheorie) zu erwarten sind. Bei den sonstigen Elektronenisomeren sind aber Unterschiede im Vorhandensein, Stärke und Größe dieser Röntgenserienterme vorauszusetzen. Obgleich das zur Zeit unzureichende Beobachtungsmaterial so einen experimentellen Nachweis von Elektronenisomeren nicht gestattet, wird vom Verfasser ganz allgemein die allmähliche Ausbildung der auf die verschiedenen Elektronenteilgruppen zurückgehenden Röntgenserienterme in der Reihe der Elemente bis zum Abschluß der VII. Periode mit der hypothetischen Ekaem (Z 118) behandelt. So wird in einer sechsfarbigen Tafel diese Ausbildung der Röntgenterme nebst zugehörigen Serienlinien entsprechend dem Main-Smith-Stonerschen Elektronenbesetzungsschema übersichtlich dargestellt. In einer Abbildung wird dann für ein jedes Element bis zu Uran angegeben, ob eine bestimmte Röntgenserienlinie vollbesetzten oder in Ausbildung begriffenen Elektronenteilgruppen entspricht, oder ob über das Vorhandensein und die Besetzungszahl der letzteren zur Zeit gewisse Zweifel obwalten. Dabei lassen sich die bei Elektronenisomeren auftretenden Komplikationen übersehen; hierbei wird aber auf halboptische und Funken-Röntgenlinien nicht eingegangen. Jede unvollständige Besetzung einer Elektronenteilgruppe bewirkt ja eine Verminderung der Stärke der auf erstere zurückgehenden Röntgenserienlinie, sowie auch einen unnormalen Verlauf des Termwertes in einem Moseleyschen Schaubilde.

Eigenbericht.

Über das Leuchten verfestigter Gase. In einer ausführlichen, in den Ann. d. Phys. **79**, 377. 1926 erschienenen Arbeit berichtet L. Vegard zusammenfassend über seine im Leydener Kältelaboratorium angestellten Versuche über die Luminescenz des festen Stickstoffs und anderer verfestigter Gase bei Anregung mit langsamen und schnellen Kathodenstrahlen sowie auch mit Kanalstrahlen. Über diese Untersuchungen und ihren Zusammenhang mit der Frage nach dem Ursprung des Nordlichtes ist in dieser Zeitschrift verschiedentlich berichtet worden, so daß sich ein erneutes Eingehen auf die vorliegende Arbeit erübrigen würde. Dieselbe enthält aber in ihrem zweiten Teile interessante neue Mitteilungen über das Auftreten von Banden, die sicher der sog. α-Modifikation des festen Stickstoffs (beständig nur unterhalb des Umwandlungspunktes bei 35° abs.) zuzuschreiben sind, da sie teilweise auch im Nachleuchten beobachtet werden. Diese Banden haben das Aussehen von stark diffusen Linien, und ihre Wellenlängen lassen sich deshalb nur mit geringer Genauigkeit bestimmen. Vegard kann aber trotzdem zeigen, daß die gesetzmäßigen Beziehungen, die die Bandengruppen untereinander verknüpfen, genau dieselben sind, die wir von den Banden mehratomiger Gase und Dämpfe her kennen. Dies führt zu der Auffassung, daß auch diese von einem festen Körper emittierten Banden dadurch entstehen, daß zunächst ein Elektron Energie aufnimmt und daß beim Rücksprung diese Energie mehr oder weniger als Schwingungsenergie erhalten bleibt. Die Fig. 1 der vorhergehenden Mitteilung kann also auch direkt zur Veranschaulichung dieser Vorgänge im festen Körper herangezogen werden. Weiterhin zeigt Vegard, daß verschiedene Bandengruppen — er bezeichnet sie mit α, δ, ϑ, C und C′ — in der Weise miteinander verknüpft sind, daß sie Übergängen entsprechen, die sich zwar durch das Anfangsniveau (also in Fig. 1 der vorhergehenden Mitteilung das oberste Niveau) unterscheiden, aber das untere Niveausystem gemeinsam haben. Eine andere noch kompliziertere Bandengruppe, das sog. ε-System, läßt sich dadurch erklären, daß auch über dem oberen Niveau der Fig. 1 weitere Stufen mit wachsenden Schwingungsquanten vorhanden sind und nun zwischen diesen beiden Niveausystemen Übergänge stattfinden. Die Frequenzen der Banden lassen sich genau so wie bei den Banden der Gase und Dämpfe durch Deslandressche Formeln darstellen. Für die Gruppen α, δ, ϑ, C und C′ lautet eine solche Formel (aus Tabelle 18 der Vegardschen Arbeit berechnet) $\nu = \nu_0 - 1785\,n + 13\,n^2$. Die Größe ν_0, die dem reinen Elektronensprung entspricht, ist für die verschiedenen Gruppen verschieden. Für das ε-System lassen sich die Frequenzen durch die Formel darstellen $\nu = 33\,974 + 1461\,n_1 - 15{,}5\,n_1^2 - (2158\,n_2 - 15{,}5\,n_2^2)$. Es scheint uns nun nicht uninteressant, darauf hinzuweisen, daß die erste Formel nahe übereinstimmt mit der entsprechenden Formel für die zweite positive Bandengruppe des gasförmigen Stickstoffs, die lautet[1]) $\nu = \nu_0 - 1718{,}4\,n + 14{,}5\,n^2$. Andererseits stimmt der zweite Teil der Formel für das ε-System nahezu überein mit dem entsprechenden Teil der Formel für die negativen Banden des gasförmigen Stickstoffs. Diese Formel lautet $\nu = 25\,565{,}9 + 2398{,}2\,n_1 - 26{,}5\,n_1^2 - (2190{,}9\,n_2 - 16{,}3\,n_2^2)$. Diese Übereinstimmung besagt, daß im festen Stickstoff die Schwingungsfrequenzen des gasförmigen Moleküls mit geringen Abweichungen erhalten bleiben, und man wird daraus schließen, daß die Moleküle selbst in nur wenig veränderter Form als Bausteine im Krystallgitter auftreten. Vegard hat nun aber im Leuchten des festen N_2 bekanntlich sowohl die positiven wie die negativen Banden des gasförmigen N_2 festgestellt und vertritt die Ansicht, daß auch diese Banden tatsächlich von dem festen N_2 selbst emittiert werden, wofür auch weitere experimentelle Befunde in der vorliegenden Arbeit zu sprechen scheinen. Wir möchten aber meinen, daß der obige Befund, der zeigt, daß das Molekül im Krystall zwar wenig, aber doch durchaus merklich deformiert ist, gegen die Auffassung von Vegard spricht und eher die Vermutung nahelegt, daß die positiven und negativen Banden selbst doch von gasförmigem N_2 emittiert werden, der bei dem Bombardement des festen Körpers mit Kathoden- oder Kanalstrahlen frei wird. Schließlich möchten wir noch bemerken, daß die Verwandtschaft zwischen dem Vegardschen ε-System und den negativen N_2-Banden den Schluß nahelegt, daß das ε-System im Krystall erzeugten N_2^+-Ionen zuzuschreiben ist, da ja die negativen Banden bekanntlich von den gasförmigen N_2^+-Ionen emittiert werden.

W. Grotrian.

[1]) Siehe z. B. R. Mecke, Phys. Zeitschr. **26**, 231 und 232. 1926.

Herausgeber und verantwortlicher Schriftleiter: Dr.-Ing. e. h. DR. ARNOLD BERLINER, Berlin W 9.
Verlag von Julius Springer in Berlin W 9. — Druck der Spamerschen Buchdruckerei in Leipzig.